Ueber die

Oxydation aromatischer Basen

insbesondere über die

Oxydation von Anilin.

Ueber β-Phenylhydroxylamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VON

FREDERICK TSCHIRNER
aus San Francisco, Cal., U. S. A.

Eingereicht am 17. November 1899.

ZÜRICH
DRUCK VON J. LEEMANN VORMALS J. SCHABELIZ
1900

Ueber die

Oxydation aromatischer Basen

insbesondere über die

Oxydation von Anilin.

Ueber β-Phenylhydroxylamin.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
SEKTION II

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VON

FREDERICK TSCHIRNER
aus San Francisco, Cal., U. S. A.

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

Eingereicht am 17. November 1899.

ZÜRICH
DRUCK VON J. LEEMANN VORMALS J. SCHABELIZ
1900

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0002

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Eidgenössischen Polytechnikums in Zürich auf Veranlassung von

Herrn Professor Dr. **Eug. Bamberger**

ausgeführt.

An dieser Stelle sei es mir daher gestattet, meinem hochverehrten Lehrer meinen innigsten Dank auszusprechen für das stete Interesse und den regen Beistand, die er mir im Verlaufe dieser Arbeit in so reichem Masse hat zu teil werden lassen.

I.

Ueber die Oxydation aromatischer Basen.

Ueber die Oxydation aromatischer Basen.[1]

Theoretischer Teil.

Mit der Darstellung des β-Phenylhydroxylamins durch Reduction von Nitrobenzol[2]) wurde naturgemäss die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion aufgeworfen. Von Nitrobenzol ausgehend, ist die Reaktion leicht so zu erklären, dass zunächst ein Sauerstoffatom hinwegreducirt wird, indem das Stickstoffatom unter Bildung von Nitrosobenzol vom penta- in den trivalenten Zustand übergeht, und dass die Nitrosogruppe dann — ähnlich wie die Carbonylgruppe der aliphatischen Reihe durch Reduction in die Alkoholgruppe übergeht — unter Beibehaltung der dreifachen Valenz zur Hydroxylamingruppe reducirt wird.

$$C_6H_5\overset{\text{III.}}{N}=O + H_2 = C_6H_5-\overset{\text{III.}}{N}\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \qquad \textbf{I.}$$

$$\begin{matrix}R_1\\ \diagup\\ R_2\end{matrix}C=O + H_2 = \begin{matrix}R_1\\ \diagup\\ R_2\end{matrix}C\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ OH\end{matrix} \qquad R_1\,R_2 = \text{Alkyl.}$$

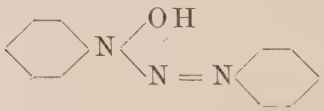
[1]) Vergl. Berl. Ber. **32**, 342 und 1882.

[2]) *E. Bamberger*, Berl. Ber. **27**, 1347 und *Wohl*, Berl. Ber. **27**, 1432.

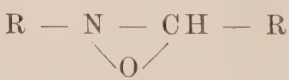
Diese Formulirung der Bildung des β-Phenylhydroxylamins stellt wohl die einfachst mögliche Erklärung des Reductionsprozesses dar. Die Formel I steht überdies in Uebereinstimmung mit vielen Eigenschaften des β-Phenylhydroxylamins und kann aus den folgenden Gründen als dessen Konstitutionsformel angesehen werden:

1. Das β-Phenylhydroxylamin verhält sich wie ein hydroxylhaltiger Körper, da ein Wasserstoffatom, analog einem Hydroxylwasserstoffatom, durch Metall ersetzbar ist.[1])

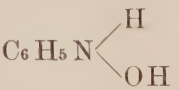
2. Kondensirt es mit Diazobenzolchlorid zu Phenylazohydroxyanilid[2]), welchem *Bamberger* und *Blaskopf* die folgende Konstitution zuerteilten:



3. Kondensirt es mit aromatischen Aldehyden zu Verbindungen von der allgemeinen Formel:



4. Refraktrometrische Untersuchungen von *Brühl*[3]) bestätigten die Konstitutionsformel:

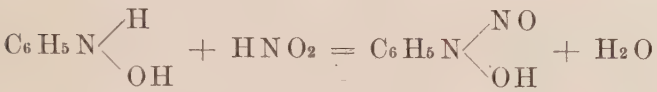


[1]) Vergl. Teil III.

[2]) *Blaskopf*, Dissertation, Basel **1896**, p. 42; Berl. Ber. **29**, 103.

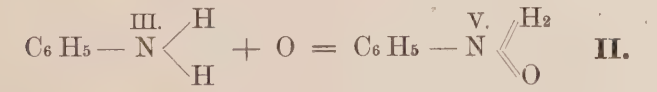
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie, **26**, 52, und Berl. Ber. **31**, 1467.

5. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Phenylhydroxylamin in Nitrosophenylhydroxylamin über.[1])



Anderseits kann man auf einem andern Wege, der ebenso einfach ist wie der oben angegebene, zu einer andern Konstitutionsformel des Phenylhydroxylamins gelangen, wenn man auf Grund des reversiblen Prozesses[2])

statt von der Reduction des Nitrobenzols von der Oxydation des Anilins ausgeht und annimmt, dass der primäre Oxydationsvorgang in einer Anlagerung von Sauerstoff besteht. Die Zulässigkeit der Annahme, dass in manchen Oxydationsprozessen zunächst eine Anlagerung von Sauerstoff eintritt, findet in der vorliegenden Arbeit durch die Anlagerung von Sauerstoff an die dialkylierten Aniline eine Bestätigung. Man würde in dem vorliegenden Fall unter Ueberführung des dreiwertigen Stickstoffatomes in ein fünfwertiges zu der folgenden Konstitutionsformel des Phenylhydroxylamins gelangen:



II.

[1]) *Bamberger*, Berl. Ber. **27**, 1347, 1548.

[2]) *Bamberger*, Berl. Ber. **27**, 1550; *Haber*, Zeitschrift für Electrochemie 1898, Heft 2.

Wie man sieht, ist die Formel II der Formel I tautomer und müsste besonders im Hinblick auf die eminente Reaktionsfähigkeit des fünfwertigen Stickstoffs sehr leicht in die stabilere Form I übergehen können, so dass der Körper II wohl nur als eine intermediäre Phase der Anilinoxydation zu betrachten ist. Aus diesem Grunde ist auch wenig Aussicht vorhanden, auf direktem Wege das intermediäre Auftreten der Form II zu beweisen, denn dass dem Hydroxylamin selbst die Formel I zukommt, kann aus den vorerwähnten Gründen als erwiesen betrachtet werden.

Zur Entscheidung der Frage „Wird das Anilin unter intermediärer Bildung der tautomeren Form II zu Phenylhydroxylamin oxydirt?“ blieb indessen noch ein indirekter Weg offen und dieser bestand darin, die typischen Wasserstoffatome des Anilins durch weniger reaktionsfähige Gruppen zu ersetzen und dadurch eine Umlagerung in die tautomere Form I unmöglich zu machen. Derartig substituirte Aniline liegen in den dialkylirten Anilinen vor, mit denen dann auch Oxydationsversuche durchgeführt wurden.

Dass zu diesen Oxydationen keine der gewöhnlichen Oxydationsmittel angewandt werden konnten, lag wegen der leichten Zersetzbarkeit der dialkylirten Aniline auf der Hand. Von den wenigen noch übrig bleibenden Oxydationsmitteln versprach das Wasserstoffsuperoxyd die günstigsten Resultate zu liefern, da die Oxydation hiermit in neutraler Lösung durchgeführt werden kann. In der That zeigte es sich auch, dass das Wasserstoffsuperoxyd allen Anforderungen genügte, da es im stande war, das Dimethylanilin in einen Körper überzuführen, der sich von letzterem durch den Mehrgehalt eines

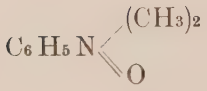
Sauerstoffatomes unterschied und dessen Konstitution wie bewiesen werden wird, der Formel II entspricht.

Lässt man nâmlich Dimethylanilin mit wässeriger Wasserstoffsuperoxydlösung stehen, so verschwindet das Oel allmählich, indem schliesslich eine Lösung resultirt, in der kein Dimethylanilin mehr nachgewiesen werden kann. Durch Anwendung von Reductionsmitteln lässt sich Dimethylanilin aber wieder mit Leichtigkeit daraus abscheiden. Der als

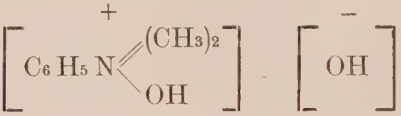
Dimethylanilinoxyd

zu bezeichnende Körper kann aus der superoxydhaltigen Lösung wegen seiner Wasserlöslichkeit, sowie wegen der Unmöglichkeit, ihn mittelst eines organischen Lösungsmittels zu entziehen, nur auf Umwegen rein dargestellt werden. Zu diesem Zwecke fällt man das Oxydationsprodukt mittelst Pikrinsäure zunächst als Pikrat aus. Aus dem Pikrat wird dann durch konzentrirte Salzsäure die Pikrinsäure grösstenteils wieder abgeschieden und durch Konzentration im Vacuum kann aus der, durch Ausäthern vollends pikrinsäurefrei erhaltenen Lösung das salzsaure Dimethylanilinoxyd in reinem Zustande abgeschieden werden. Letzterem lässt sich die Salzsäure leicht durch Silberoxyd entziehen und so eine wässerige Lösung des Oxydes darstellen, aus welcher man dasselbe durch Einengen in krystallinischem Zustande abscheiden kann.

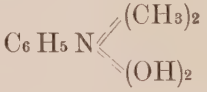
Auf diesem Wege dargestellt, bildet das Oxyd glasglänzende, farblose Prismen von bitterem Geschmack, welche in Wasser spielend löslich sind und an der Luft zerfliessen. Die Analysen beweisen, dass demselben in krystallinischem und trockenem Zustande die Formel



zukommt. Anderseits deutet das Verhalten seiner wässrigen Lösung darauf hin, dass diese auch — allerdings in sehr geringer Anzahl — Jonen

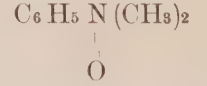


neben dem Oxyd resp. dem undissociirten Hydrat



enthält.

Die wässerige Lösung besitzt aus vorerwähntem Grunde nur sehr schwach basische Eigenschaften und die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung liefert scharf zur Formel



stimmende Werte. Dass das Oxyd eine Base ist, geht aus seinem Verhalten gegenüber den verschiedenen Indikatoren hervor. Lackmus, Kongo und gerötetes Methylorange ergeben eine starke, Curcuma nur eine schwache, Phenolphalein jedoch gar keine alkalische Reaktion. Das Dimethylanilinoxyd ist somit eine sehr schwache Base, was auch daraus hervorgeht, dass es für Kohlensäure kein Anziehungsvermögen besitzt und dass seine

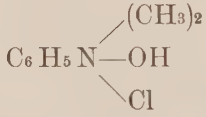
mineralsauren Salze in wässeriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sind. Zum Beispiel reagirt die wässerige Lösung des salzsauren Salzes gegenüber Lacknus so lange sauer, bis fast der letzte Rest der Säure durch Natronlauge neutralisirt worden ist.

Dass das in das Dimethylanilinmolekül eingetretene Sauerstoffatom nur am Stickstoff gebunden sein kann, geht besonders aus der ausserordentlich geringen Haftintensität hervor, denn behandelt man das Oxyd mit irgend einem Reductionsmittel, so wird das Dimethylanilin sofort wieder zurückgebildet. Diese Reduction kann ausgeführt werden mit Zink in saurer oder alkalischer Lösung, mit Zinn und Chlorwasserstoff, mit Schwefeldioxyd, mit Jodmethyl respektive Jodwasserstoffsäure, schliesslich auch mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammon. Sogar Erhitzen des trockenen Oxydes über den Schmelzpunkt hinaus genügt, um den Sauerstoff in Freiheit zu setzen.

Während der Sauerstoff durch Reductionsmittel, ja selbst durch Erhitzen leicht abspaltbar ist, so haftet derselbe doch fester im Dimethylanilinoxyd als wie im Wasserstoffsuperoxyd, dessen Eigenschaften man ja auch durch die Annahme eines doppelt gebundenen Sauerstoffatomes zu erklären sucht:

denn aus neutralen Jodkaliumlösungen scheidet das Oxyd erst auf Zusatz von Ferrosulfat Jod ab und selbst dann ist die Färbung des Stärkekleisters keine rein blaue. Von den Salzen des Oxydes ist ein derartiges

Oxydationsvermögen von vorneherein nicht zu erwarten, denn in diesen ist ja die doppelte Bindung aufgehoben, wie z. B. im



Die einzige Aehnlichkeit im Verhalten des Oxydes mit dem von Wasserstoffsuperoxyd liegt vielleicht in der Beobachtung, dass beim Verreiben des Oxydes mit Silberoxyd eine sehr geringe Menge von Dimethylanilin abgespalten wird.

Vergleicht man das Dimethylanilinoxyd mit den analog konstituirten Aminoxyden der aliphatischen Reihe, den von *Bewad* [1]) zuerst dargestellten und von *Dunstan* und *Goulding*, [2]) wie auch von *Hantsch* und *Hilland* [3]) in neuester Zeit bearbeiteten Trimethyl- und Triäthylaminoxyden, $(CH_3)_3NO$ und $(C_2H_5)_3NO$, so findet man, dass die Eigenschaften des Dimethylanilinoxydes sich vollkommen decken mit den Angaben, welche *Dunstan* und *Goulding* [4]) über diese Körper gemacht haben. Die widersprechenden Angaben von *Hantsch* und *Hilland* brauchen wohl nicht mehr berücksichtigt zu werden, nachdem *Dunstan* und *Goulding* [4]) gezeigt haben, dass dieselben durch Arbeiten mit unreinem Material veranlasst worden sind. Kurz gefasst zeigen das Dimethylanilinoxyd und die aliphatischen Amine das folgende Verhalten:

[1]) *Bewad*, Berl. Ber. **21 c**, 479; **22 c**, 250.

[2]) Procedings of the London Chemical Society 1894, **10**, 138 und Transactions 1896, **69**, 831.

[3]) Berl. Ber. **31**, 2064.

[4]) London Chemical Society, August 1899.

1. Sie reduciren Fehlingsche Lösung nicht.
2. Sie scheiden aus Jodkalium kein Jod aus.
3. Durch Kochen mit Alkalien werden sie nicht verändert.

Auf Grund dieses Verhaltens haben *Dunstan* und *Goulding*[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass der Sauerstoff sich in diesen Körpern in inactivem Zustande befinde. Ob dieses aber für sämtliche Oxyde des Aminoxydtypus Gültigkeit hat, lässt sich bis jetzt nicht behaupten, da das Methylpiperidinoxyd von *Wernick* und *Wolffenstein*[2]) befähigt ist, Jod aus Jodkalium abzuscheiden.

Bei einem eingehenderen Studium des Dimethylanilinoxydes fällt einem aber vor allen Dingen die ausserordentliche Veränderung auf, welche der Eintritt des Sauerstoffatomes in das Dimethylanilin-Molekül bewirkt hat. Während das Dimethylanilin eine bedeutende Condensationsfähigkeit besitzt, die in seiner Verwendung zur Darstellung vieler Farbstoffe zum Ausdruck kommt, fehlt dem Dimethylanilinoxyd diese Eigenschaft vollständig. Kurz, alle Reaktionsfähigkeit des zur Amidogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatomes, welches im Dimethylanilin als das typische zu bezeichnen ist, da es bei allen Reaktionen den Angriffspunkt auf das Molekül bietet, ist verloren gegangen. Diese Thatsache geht besonders aus dem Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Dimethylanilins mit der des Dimethylanilinoxydes hervor, denn letzteres:

---

[1]) Procedings of the London Chemical Society 1894, **10**, 138 und Transactions 1896, **69**, 831; ebenda 1899, Augustheft.

[2]) Berl. Berichte **31**, 1553.

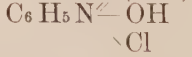
1. lässt sich mit Diazoniumsalzen nicht zu Azofarbstoffen combiniren;
2. liefert unter der Einwirkung von Formaldehyd kein Anologon des Tetramethyldiamidodiphenylmethans;
3. verwandelt sich, gemeinsam mit p-Amidophenol, p-Phenylendiamin, p-Amidodimethylanilin etc. oxydirt, nicht in Farbstoffe der Indaminklasse;
4. zeugt beim Erwärmen mit Benzotrichlorid und Chlorzink keine Grünfärbung;
5. ist durch Phosgen nicht in einen violetten Farbstoff überführbar.

Dieser Verlust der Reaktionsfähigkeit des parastän-digen Wasserstoffatomes bedingt aber auch, dass die Stickstoff-Sauerstoff-Bindung nunmehr zum Angriffspunkt des Moleküls geworden ist, und zwar lassen sich alle Reaktionen des Dimethylanilinoxydes so erklären, dass zunächst Additionsprodukte nach dem allgemeinen Schema

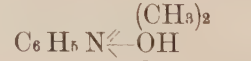
entstehen.

Repräsentanten derartiger Additionsprodukte sind:

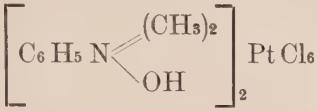
1. Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat,



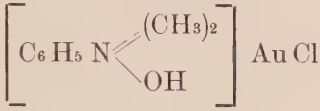
2. Dimethylphenyloxyammoniumpikrat,



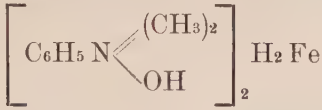
3. Dimethylphenyloxyammoniumchloroplatinat,



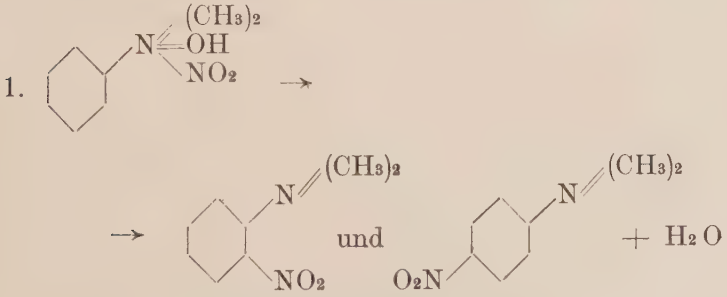
4. Dimethylphenyloxyammoniumchloraurat,



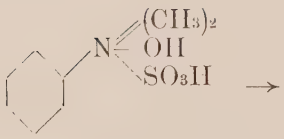
5. Saures Dimethylphenyloxyammoniumferrocyanid,

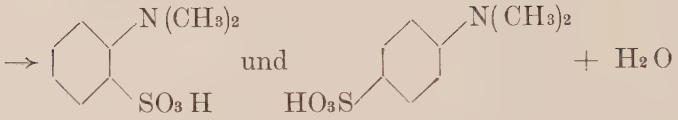


Die Entstehung analoger Additionsprodukte muss fernerhin angenommen werden, wenn man salpetrige Säure, schweflige Säure, Jodmethyl und Formaldehyd auf Dimethylanilinoxyd einwirken lässt. Bei den genannten vier Körpern sind die primär erzeugten Additionsprodukte aber nur hypothetisch, denn in keinem Fall konnten dieselben isolirt werden, da sie sofort eine Zersetzung erleiden unter Auftreten der folgenden Hauptprodukte:

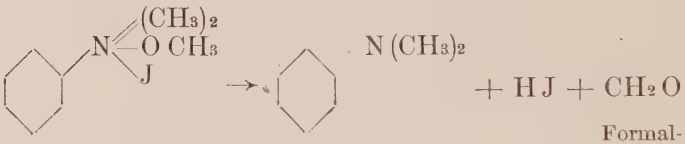
1. 

o- und p-Nitrodimethylanilin.

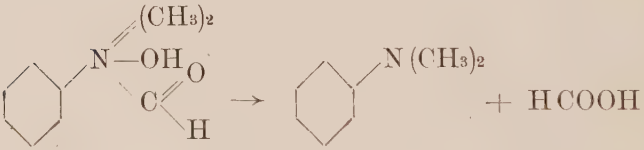
2. 



o- und p-Dimethylanilinsulfonsäure

3. 

Dimethylanilin — Formaldehyd

4. 

Dimethylanilin

Als Stütze der Annahme ihrer Bildung kann man ausser gewissen Analogiefällen, die aber an dieser Stelle nicht näher besprochen werden sollen, höchstens die Thatsache anführen, dass bei der Einwirkung von Formaldehyd auf das Oxyd ein — wie gesagt nicht isolirbarer — Körper entsteht, dem man auf Grund seiner Farbreaktionen die oben angeführte Constitutionsformel zuschreiben kann.

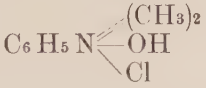
Die oben formulirten Zersetzungsprocesse werden wegen der auftretenden Nebenprodukte später eingehender behandelt werden, die angeführten Thatsachen genügen jedoch, zu zeigen, welch bedeutende Veränderung

im Charakter des Dimethylanilins durch die Umwandlung der Amidogruppe in eine Ammoniumgruppe, d. h. durch den Uebergang des Stickstoffs vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand, herbeigeführt worden ist. Das Dimethylanilinoxyd kann daher viel correcter mit den aliphatischen Trialkylaminoxyden als mit den tertiären aromatischen Basen verglichen werden, denn der Angriffspunkt des Moleküles ist, wie aus den angeführten Beispielen hervorgeht, von der Phenyl- zur Ammoniumgruppe verlegt worden. Bei den durch Einwirkung von salpetriger und schwefliger Säure gebildeten Additionsprodukten macht sich allerdings der aromatische Charakter der Phenylgruppe bemerkbar, aber die eintretende Wanderung der sauren Gruppe in die Ortho- und Parastellung des Benzolkernes ist nur als eine zweite Phase der Reaktion aufzufassen.

Im Folgenden werden noch die Eigentümlichkeiten der aus Dimethylanilinoxyd dargestellten Additionsprodukte, sowie die mit Dimethylanilinoxyd ausgeführten Reaktionen in Kürze hervorgehoben werden.

Das

Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat,

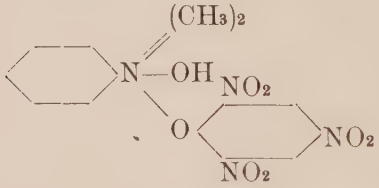


welches, wie oben schon bemerkt wurde, leicht durch Vacuumdestillation seiner wässerigen Lösung in reinem Zustande abgeschieden werden kann, ist ein gut krystallisirender Körper, der wie das Oxyd in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich ist und durch seine Eigenschaft, blaues Lackmuspapier zu röten, den schwach

basischen Charakter des Dimethylanilinoxydes hervorhebt.

Mit Pikrinsäure in neutraler Lösung in Berührung gebracht, bildet das Oxyd wohlkrystallisirendes und in kaltem Wasser sehr schwer lösliches

Dimethylphenyloxyammoniumpikrat,



welches zur Abscheidung des Dimethylanilinoxydes aus seinen wässerigen Lösungen vortrefflich geeignet ist. Durch Alkalien und Säuren wird das Pikrat zersetzt, namentlich kann man bei Anwendung von concentrirter Salzsäure den grössten Teil der Pikrinräure abscheiden, eine Eigenschaft, welche bei der Ueberführung des Pikrates in salzsaures Dimethylanilinoxyd vorteilhafte Verwendung findet.

Durch Vermischen wässeriger Lösungen von salzsaurem Dimethylanilinoxyd und Platinchlorid entsteht gemäss der Gleichung

$$2\{C_6H_5N(CH_3)_2O.HCl\} + PtCl_4 = [C_6H_5N(CH_3)_2OH]_2PtCl_6$$

das

Dimethylphenyloxyammoniumchloroplatinat;

während beim Vermischen des Oxydes mit wässeriger Goldchloridlösung das

Dimethylphenyloxyammoniumchloraurat

nach der Gleichung

$$\left\{ C_6H_5N\begin{matrix}\diagup (CH_3)_2 \\ \diagdown O\end{matrix} \cdot HCl \right\} + AuCl_3 =$$

$$= [C_6H_5N(CH_3)_2OH]\,AuCl_4$$

entsteht.

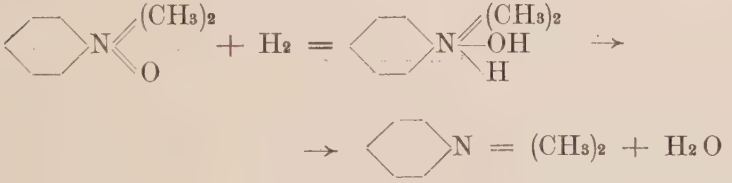
Analog dem Dimethylanilin[1]) verbindet sich das Oxyd mit Ferrocyanwasserstoffsäure zu saurem Dimethylanilinoxydferrocyanid

$$[C_6H_5N(CH_3)_2OH]_2H_2FeCy_6.$$

Die

Reduktion des Dimethylanilinoxydes

verläuft nach der Gleichung



und kann, wie schon früher bemerkt wurde, mit den verschiedensten Mitteln bewirkt werden. In dem vorgeführten Versuch wurde dieselbe in salzsaurer Lösung mittelst Zinn ausgeführt. Trotz der angewandten schwachen Säure verlief die Reaktion dennoch unter starker Wärmeentwicklung und die Wasserstoffabsorption war so vollständig, dass eine Gasentwicklung erst am Schluss der Reaktion eintrat. Der Reduktionsprocess verläuft fast quantitativ. An dieser Stelle möge übrigens auf den

[1]) *Fischer*, Annalen, 190, 184.

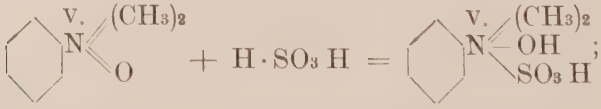
Vorteil hingewiesen werden, welchen die Identification des Dimethylanilins durch Vereinigung mit Jodmethyl bietet. Das Dimethylanilin lässt sich nämlich durch diese Behandlung fast quantitativ in Dimethylphenylammoniumjodid überführen und letzteres kann leicht durch seinen Dissociationspunkt von 228—229° identificirt werden.

Einwirkung von schwefliger Säure auf Dimethylanilinoxyd.

Schweflige Säure wirkt schon bei 0° auf sehr verdünnte wässerige Lösungen von Dimethylanilinoxyd ein und die folgenden Substanzen bilden das Endprodukt der Reaktion:

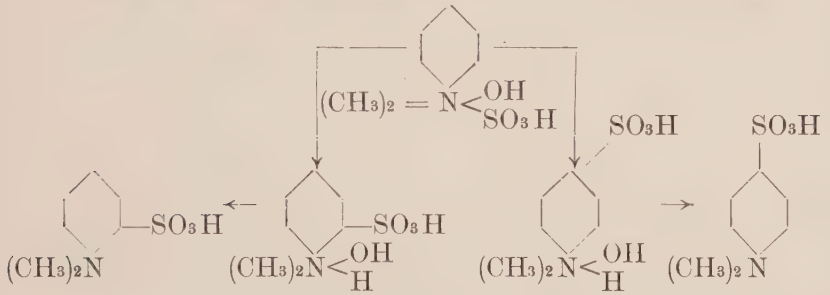
1. Dimethylanilin, etwa 22 %;
2. Dimethylanilin-o-sulfonsäure, etwa 60 %;
3. Dimethylanilin-p-sulfonsäure, etwa 20 %;
4. Dimethyl-o-amidophenol, etwa 0,6 %.
5. Dimethylamidophenolsulfonsäure (?).

Wie schon im Vorgehenden angeführt wurde, besteht die erste Phase dieser Reaktion in einer Anlagerung der Elemente der schwefligen Säure,

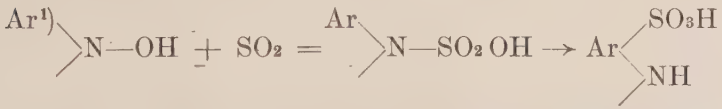


diese unbeständige Sulfaminsäure erleidet aber sehr schnell eine Zersetzung, die zum kleinen Teile in der Abspaltung von Schwefelsäure und der Bildung von Dimethylanilin besteht:

während der weitaus grössere Teil eine intramolekulare Umlagerung erleidet, indem die Sulfonsäure-Gruppe durch Wanderung in den Benzolkern mit einem Wasserstoffatom den Platz vertauscht, und zwar sucht dieselbe zum grossen Teil die Ortho- und zum kleinen die Para-Stellung auf. Die hierbei zunächst entstehenden Hydrate der Dialkylsulfonsäuren sind aber ebensowenig wie das Dimethylanilinhydrat beständig, sondern zerfallen sofort in Wasser und Dimethylanilin-o-sulfonsäure resp. Dimethylanilin-p-sulfonsäure, wie aus den folgenden Gleichungen hervorgeht:



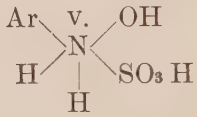
Nach den Untersuchungen von *Bamberger* im Verein mit *Hindermann, L'Orsa* und *Sand* wirkt schweflige Säure auf aromatische Hydroxylamine so ein, dass neben Sulfaminsäuren auch die isomeren Sulfonsäuren entstehen und zwar sollen letztere durch Umlagerung aus den Sulfaminsäuren entstanden sein:



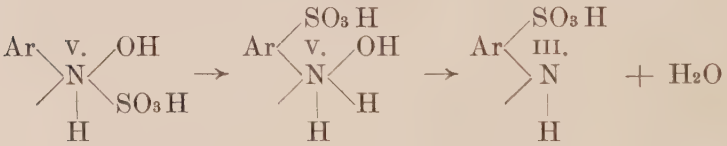
doch ist es bisher noch nicht gelungen, Sulfaminsäuren auf direktem Wege in die entsprechenden Sulfonsäuren

[1]) Ar = Aryl.

umzulagern. Da sich die Sulfonsäuren weiterhin nur beim Arbeiten in wässeriger Lösung bilden, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass schweflige Säure (H_2SO_3) auch auf die aromatischen Hydroxylamine zunächst unter Bildung von Additionsprodukten der allgemeinen Formel



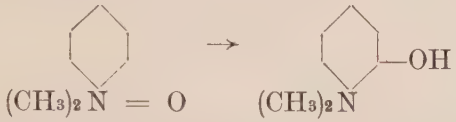
einwirkt, und dass nur diese infolge der Fünfwertigkeit des Stickstoffs befähigt sind, eine Umlagerung in die isomeren Sulfonsäuren zu erleiden:



Da man aber bisher nur im Stande gewesen ist, Vertreter der Hydroxylaminklasse durch Einwirkung von schwefliger Säure in der Kälte in Sulfonsäuren überzuführen, so treten die nahen Beziehungen, welche zwischen den Hydroxylaminen und dem Dimethylanilinoxyd bestehen, deutlich hervor. Die einzige Verschiedenheit, die sich bei der Bildung der Sulfonsäuren in den beiden Klassen bemerkbar macht, ist, dass die Sulfogruppe der Phenylsulfaminsäuren ausschliesslich die Ortho-Stellung und die der Dimethylanilinsulfaminsäure vorwiegend die Ortho-Stellung aufsucht.

Als viertes Reaktionsprodukt wurde bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Dimethylanilinoxyd

Dimethyl-o-amidophenol erhalten, dessen Menge aber gegenüber den drei Hauptprodukten vollständig in den Hintergrund trat. Seine Entstehung aus dem Oxyd lässt sich am besten durch die Annahme einer intramolekularen Sauerstoffverschiebung erklären:



Da man aber nach den bisherigen Beobachtungen nicht im Stande ist, das Oxyd in ein Amidophenol umzulagern, so ist dessen Bildung — namentlich wegen der Umstände, unter denen sie erfolgt — sehr eigentümlich. Man ist zum Beispiel nicht im Stande, das Dimethylanilinoxyd in der Kälte durch eine wässerige Mineralsäure umzulagern, und auch in der Siedehitze kann das Amidophenol höchstens spurenweise auftreten, da bei keiner der vielen Reaktionen, die mit dem Oxyd ausgeführt wurden, ein solches Manco eintrat, als dass man auf die Bildung eines Nebenproduktes hätte schliessen können. Da das Amidophenol in diesem Fall nun durch Einleiten von schwefliger Säure in eine auf 0 ° gehaltene Oxyd-Lösung gebildet wird, so erscheint es wahrscheinlich, dass das offenbar energiereiche Molekül des Dimethylanilinoxydes durch gewisse Anstösse veranlasst werden kann, unter teilweiser Abgabe seines Energieinhaltes in den stabileren Verband, wie er im isomeren Dimethyl-o-amidophenol vorliegt, überzugehen. Ein derartiger Anstoss ist z. B. die molekulare Erschütterung, in welche die Dimethylanilinoxydmolekel gerät, wenn sie durch schweflige Säure in Dimethylanilin und dessen Sulfonsäuren umgewandelt wird.

Eine Stütze findet diese Annahme durch die Untersuchungen von *Skraup,*[1]) welcher gezeigt hat, dass sich Maleinsäure in Fumarsäure umlagert, wenn Reaktionen gewisser Art (z. B. diejenige zwischen SO_2 und H_2S) in einer wässerigen Maleinsäurelösung vor sich gehen. Diese Umlagerung erklärt *Skraup* folgendermassen: «entstehen bei manchen chemischen Processen Schwingungen, die im Stande sind, in andern (im gewöhnlichen Sinn chemisch unbeteiligten) Molekülen wieder Schwingungen zu erzeugen, welche dann — sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen — eine totale Aenderung in der Struktur herbeiführen.» Ausser dem Dimethyl-o-amidophenol scheinen auch noch geringe Quantitäten einer Dimethylamidophenolsulfonsäure zu entstehen. Gewisse Farbreaktionen, namentlich die Rotfärbung, welche auf Zusatz von Eisenchlorid entsteht, lassen vermuten, dass dieser Körper sich in den letzten Mutterlaugen angesammelt hat, eine Isolirung desselben war aber unmöglich.

Bei der

Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd

entstehen die folgenden Reaktionsprodukte:

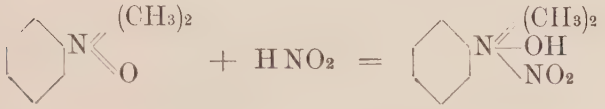
1. p-Nitrosodimethylanilin, kaum 1 %;
2. o-Nitrodimethylanilin, etwa 55 %;
3. p-Nitrodimethylanilin, etwa 55 %;
4. Tetramethylbenzidin, sehr wenig.

Die für die Bildung dieser Körper erforderliche Erklärung schliesst sich der bei der Einwirkung von schwef-

[1]) Monatshefte für Chemie **1891**, 107.

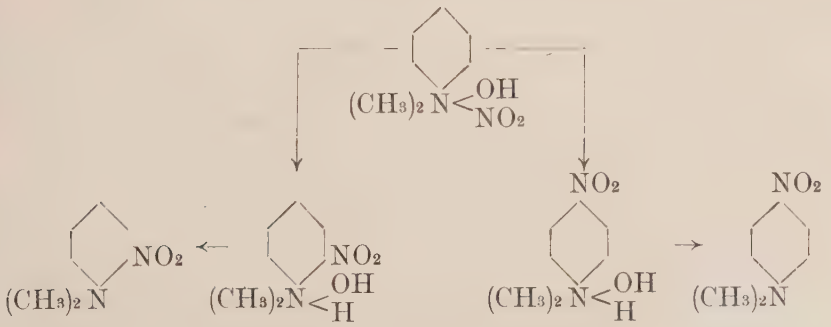
liger Säure gegebenen fast vollkommen an, da die erzeugten Hauptprodukte dieser beiden Reaktionen ganz analog sind.

Das durch Addition zunächst entstehende Nitramin



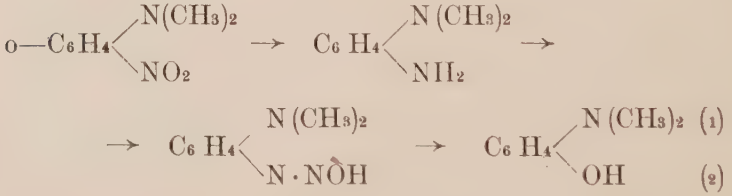
zerfällt teilweise in Dimethylanilin und Salpetersäure

und das entstehende Dimethylanilin wird sofort in bekannter Weise in p-Nitrosodimethylanilin übergeführt. Zum andern Teil tauscht die Nitrogruppe mit einem ortho- oder para-ständigen Wasserstoffatom des Benzolkernes den Platz, worauf die entstehenden Nitrodimethylanilinhydrate sofort unter Wasserabspaltung in Nitrodimethylanilin übergehen. Bei dieser Umlagerung werden Ortho- und Para-Nitrodimethylanilin in fast gleicher Menge erzeugt.



Eine Analogie zu dieser Umlagerung findet sich in dem Uebergang des Phenylnitramins (Diazobenzolsäure) in o- und in p-Nitranilin. Wie beim Anilinoxyd findet dieser Uebergang auch äusserst leicht — schon durch Belichtung [1]) — statt.

Da das o-Nitrodimethylanilin zur Zeit der Darstellung [2]) in der Literatur noch nicht beschrieben war, so wurde der Constitutionsbeweis erbracht, indem der identische Körper dargestellt wurde durch Methylirung von o-Nitranilin. Weiterhin konnte auf analytischem Wege, durch Reduction des o-Nitrodimethylanilins zur entsprechenden Amidoverbindung und Ueberführung der letzteren — durch Zersetzung der Diazoverbindung — in das von *Peter Griess* zuerst dargestellte Dimethyl-o-amidophenol, festgestellt werden, dass sich die Nitrogruppe in Orthostellung zur Amidogruppe befindet.



Dieser Constitutionsbeweis wird im Folgenden nochmals besprochen werden, da er von interessanten Nebenreaktionen begleitet ist.

Die Entstehung des vierten Reaktionsproduktes des Tetramethylbenzidins lässt sich wohl am besten dadurch erklären, dass man eine Reduktion des Oxydes annimmt:

[1]) Berl. Ber. **27**, 361—362.

[2]) Berl. Ber. **32**, 345. — Vergl. auch: *Friedländer*, Monatshefte f. Chemie, **1898**, 635.

$$\left|C_6H_5N(CH_3)_2O\right|_2 - 2(OH) =$$

$$= (CH_3)_2 = N - \langle\rangle - \langle\rangle - N = (CH_3)_2$$

Allerdings könnte man sich auch denken, dass das Benzidin durch Oxydation von Dimethylanilin entstanden sei, doch ist es unwahrscheinlich, dass dessen Bildung auf diesem Wege stattfinden kann, so lange eine Möglichkeit der Ueberführung des Dimethylanilins in p-Nitrosodimethylanilin vorliegt. Ueberhaupt ist die Menge des entstehenden Tetramethylbenzidins im Vergleich zu denen der übrigen Reaktionsprodukte verschwindend klein.

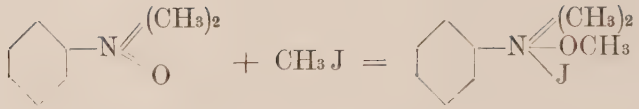
Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl.

Beim Vermischen dieser zwei Körper, sei es in Lösung oder in Abwesenheit eines Lösungsmittels, entstehen analoge Produkte, mit dem einzigen Unterschied, dass der Reaktionsverlauf im ersteren Fall eine Verzögerung erleidet. Aus dem Reaktionsgemisch lassen sich die folgenden Substanzen isoliren:

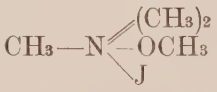
1. Dimethylanilin und sein Jodhydrat,
2. Trimethylphenylammoniumjodid,
3. Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid,
4. Formaldehyd.

Das Auftreten dieser vielen Reaktionsprodukte beweist, dass verschiedene Reaktionen neben einander herlaufen, doch ist es durch die Ausführung einiger Nebenversuche möglich geworden, eine plausible Erklärung des Reaktionsprocesses zu geben.

Wie schon früher erwähnt wurde, besteht die erste Reaktionsphase in einer Anlagerung von Jodmethyl an Dimethylanilinoxyd:

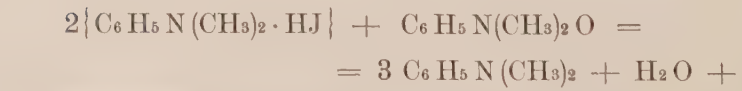


Eine Stütze für diese Annahme findet sich übrigens auch in den Arbeiten von *Dunstan* und *Goulding*,[1]) nach deren Angaben das analog konstruirte Trimethyloxymethylammoniumjodid



in wässeriger Lösung beständig sein soll. Das Dimethylphenyloxyammoniumjodid konnte aber hingegen absolut nicht nachgewiesen werden, denn selbst beim Arbeiten in einer Kältemischung trat eine Spaltung in Formaldehyd und jodwasserstoffsaures Dimethylanilin ein:

Das jodwasserstoffsaure Dimethylanilin ist aber in Gegenwart von Dimethylanilinoxyd unbeständig, indem es durch letzteres unter Wasserbildung zu Dimethylanilin und freiem Jod oxydirt wird, wobei das Oxyd selbst in Dimethylanilin übergeht:

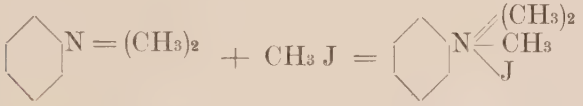


[1]) Chemiker-Zeitung **1899**, 225, und London Chemical Society **1899**.

Aber auch das freie Jod kann in Gegenwart so vieler reaktionsfähiger Substanzen nicht als solches existiren, sondern vereinigt sich mit unverändertem Dimethylanilinoxyd zu Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid:

$$2\,|C_6H_5N(CH_3)_2O| + J_3 = |C_6H_5N(CH_3)_2O|_2J_3;$$

während das im Reaktionsverlauf gebildete Dimethylanilin mit Jodmethyl zu Trimethylphenylammoniumjodid condensirt:



Dass der Reaktionsverlauf so zu erklären ist, kann man schon aus den Reaktionserscheinungen selbst herauslesen, denn trägt man krystallinisches Oxyd in trockenes Jodmethyl ein, so entsteht zunächst eine ungetrübte Lösung von hellgelber Farbe, welche sich aber nach wenigen Minuten unter gleichzeitigem Auftreten eines intensiven Formaldehydgeruches trübt, da das HJ-Salz in CH_3J unlöslich ist. Das Reaktionsgemisch trennt sich in zwei Schichten, nimmt aber sehr schnell die charakteristische braune Jodfärbung an. In Gegenwart eines Lösungsmittel verzögert sich die Reaktion etwas, wie oben schon bemerkt wurde, doch kann man auch hierbei deutlich erkennen, dass die Jodabscheidung erst einige Zeit nach der Bildung von Formaldehyd beginnt und somit eine zweite Reaktionsphase darstellt.

Eine weitere Stütze für obige Erklärung findet sich darin, dass Dimethylanilinoxyd aus jodwasserstoffsaurem Anilin Jod in Freiheit setzt, indem Dimethylanilinoxyd-

Sesquijodid neben Dimethylanilin als Endprodukt der Reaktion auftritt; es wäre aber jedenfalls unrichtig anzunehmen, dass alles Dimethylanilin (siehe obige Gleichung) auf diesem Wege entsteht, denn im folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, dass Formaldehyd aus Dimethylanilinoxyd fast quantitativ Dimethylanilin abscheidet:

Schiesslich findet die im Vorgehenden angeführte Bildung des Sesquijodides aus Dimethylanilinoxyd und freiem Jod dadurch eine Bestätigung, dass es gelingt, dasselbe durch Vermischen berechneter Mengen der beiden Componenten in fast quantitativer Ausbeute darzustellen. Das

Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid

ist besonders wegen seiner eigenartigen Zusammensetzung sehr interessant. *Hemilian* und *Silberstein* [1]) haben schon früher Jodide von ungewöhnlichen Mischungsverhältnissen beschrieben, besonders mögen hier die von diesen Forschern dargestellten Perjodide des Triphenylamidomethans (I) und des Monomethyltriphenylamidomethans (II) erwähnt werden, in denen sich ebenfalls zwei Moleküle der Base mit 5 resp. 7 Atomen Jod vereinigt haben:

I. $[(C_6H_5)_3—C—NH_2]_2J_5$ und II. $[(C_6H_5)_3—NH(CH_3)_2]J_7$

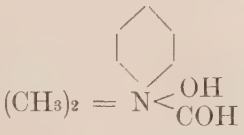
[1]) Berl. Ber. **17**, 750.

Das Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid ist ein sehr schön krystallisirender Körper, dessen Krystalle denen des Kaliumpermanganats sehr ähnlich sind. Es ist nicht haltbar, sondern erleidet sehr bald eine Zersetzung, deren Natur aber nicht festgestellt wurde, da sie zu harzigen Produkten führt. Zur Analyse des Sesquijodides darf daher nur ganz frisch dargestellte Substanz angewandt werden, selbst mehrstündiges Aufbewahren im Vacuumexsiccator genügt, um den Jodgehalt bedeutend herabzusetzen. Durch Natronlauge wird das Perjodid unter Entfärbung in seine beiden Componenten zerlegt.

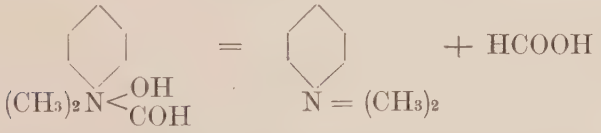
Die

Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilinoxyd

schliesst sich der vorerwähnten Reaktion an. Es entsteht zunächst das hypothetische Additionsprodukt



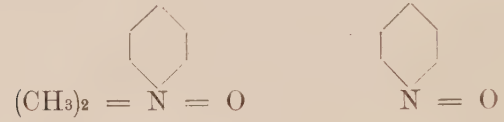
welches in diesem Fall zum weitaus grössten Teil in Dimethylanilin und Ameisensäure zerfällt:



Die Menge des gebildeten Dimethylanilins hängt aber teilweise von der Reaktionstemperatur ab, denn man erhält, wenn man den Versuch bei Zimmertemperatur durchführt, etwa 99% der Theorie, während die Ausbeute

beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Folge von Farbstoffbildung auf 65% herabsinkt.

Auch bei dieser Reaktion bieten sich gewisse Analogien resp. Anhaltspunkte, welche die Entstehung des primären Additionsproduktes sehr wahrscheinlich machen, denn das dem Dimethylanilinoxyd sehr nahestehende Nitrosobenzol



vereinigt sich mit Formaldehyd zu dem ähnlich construirten Formylhydroxylamin:

welches dadurch charakterisirt ist, dass es mit Eisenchlorid eine violette und mit alkoholischem Kupferacetat eine tiefgrüne Färbung liefert. Nun zeigt aber auch das Reaktionsgemisch zwischen Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd identische Farberscheinungen, woraus man schliessen kann, dass ein dem Formylhydroxylamin analog construirter Körper gebildet worden ist, denn weder die ursprünglichen Körper noch die Endprodukte der Reaktion besitzen derartige Eigenschaften.

Neben dem als Hauptprodukt auftretenden Dimethylanilin wird auch äusserst wenig Dimethyl-o-amidophenol gebildet, dessen Entstehung wohl auch hier im Sinne der – unter dem Kapitel über die Einwirkung

von schwefliger Säure auf das Oxyd — gegebenen Erklärung zu deuten ist.

Um zu zeigen, dass die Oxydation von Dimethylanilin zu Dimethylanilinoxyd für dialkylirte Aniline von allgemeiner Gültigkeit ist, wurden noch

die Oxyde von Diaethylanilin und Dimethyl-o- und -p-toluidin

dargestellt. Diese Oxyde wurden aber keiner näheren Untersuchung unterzogen, sondern nur in Gestalt ihrer Pikrate isolirt und analysirt.

Bei der Oxydation dieser Alkylaniline trat vor allen Dingen die Erscheinung in den Vordergrund, dass sich die verschiedenen Dialkylaniline nicht gleich schnell in die entsprechenden Oxyde überführen lassen. Während das Dimethyl-p-toluidin fast ebenso schnell wie das Dimethylanilin oxydirt wird, erfordert hingegen die Oxydation des Dimethyl-o-toluidins und des Diaethylanilins fast die achtfache Einwirkungsdauer und auch dann ist die Ausbeute an Oxyd eine sehr schlechte, da ein grosser Teil des Ausgangsmaterials durch Oxydation eine vollkommene Zersetzung erleidet.

Die Pikrate von Diaethylanilinoxyd, Dimethyl-p-toluidinoxyd und Dimethyl-o-toluidinoxyd ähneln in ihrem Aussehen und ihren Löslichkeitsverhältnissen vollkommen dem Dimethylanilinoxydpikrat. Säuren und Alkalien zerlegen dieselben ebenfalls in die Componenten und durch Reductionsmittel kann aus ihnen die ursprüngliche Dialkylbase regenerirt werden.

Nachdem nunmehr das Resultat der Untersuchung über die Oxydation von Dialkylanilinen vollständig vorliegt, mag die am Anfange des Artikels gestellte Frage:

„Wird das Anilin unter intermediärer Bildung der tautomeren Form II zu Phenylhydroxylamin oxydirt?" beantwortet werden, und zwar dahin, dass die Möglichkeit, die entsprechenden Dialkylaniline zu derartig constituirten Oxyden zu oxydiren, es zur Gewissheit macht, dass ein derartiges Oxyd auch als erste Phase der Anilinoxydation anzunehmen ist.

Anderseits geht aus einem Vergleich zwischen den Eigenschaften des Dimethylanilinoxydes und des gewöhnlichen Phenylhydroxylamins hervor, dass letzteres gemäss der Formel I constituirt ist:

I.

denn käme demselben die Formel II zu:

II.

so müsste es vor allen Dingen dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Dimethylanilinoxyd besitzen. Dem ist aber nicht so, denn das Phenylhydroxylamin ist in Aether spielend und in Wasser schwer löslich, während ein Oxyd von der Formel II gerade das entgegengesetzte Verhalten zeigen müsste.

Experimenteller Teil.

Dimethylanilin und Wasserstoffsuperoxyd.

66 g Dimethylanilin (1 Molekül) wurden mit 1360 g einer käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung, welche 73,32 g H_2O_2 enthielt, vier Monate stehen gelassen.

Nach dieser Zeit hatte sich eine hellgelbe Lösung gebildet und alles Dimethylanilin war verschwunden, während sich am Boden des Gefässes voluminöse Flocken abgesetzt hatten. Letztere wurden durch Filtration entfernt und bildeten nach dem Trocknen ein graugrünes Pulver, welches nur Spuren organischer Substanz enthielt, sonst aus SiO_2 neben wenig (Ca, Ba, Fe^{III}) $SiFl_6$ bestand und somit eine Verunreinigung des Wasserstoffsuperoxydes darstellte.

Eine Probe der klaren, hellgelben, sauer reagirenden Lösung wurde zunächst mit überschüssigem Barytwasser versetzt und, ohne die auftretende Fällung zu entfernen, ausgeäthert. Der Aether nahm nichts auf, Dimethylanilin war somit nicht mehr vorhanden. Nunmehr wurde filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert. Der Aether nahm aber wiederum nichts auf. Die Schwefelsäure wurde jetzt wieder mit Barytwasser entfernt und das klare neutrale

Filtrat zunächst auf dem Wasserbade und zuletzt im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure eingeengt. Hierbei hinterblieb eine dicke, syrupöse Flüssigkeit, welche sich allmählich tiefbraun färbte und auch nach längerem Stehen nicht krystallisirte.

Der Syrup resp. seine wässerige Lösung zeigte die folgenden Reaktionen:

1. Mit einer wässerigen Pikrinsäurelösung versetzt, fiel sofort ein gelbes Pikrat aus, welches in heissem Wasser ziemlich löslich, in kaltem hingegen fast unlöslich war.

2. Eine Probe der Lösung wurde nach Entfernung des Wasserstoffsuperoxydes mit Baryumchlorid und Salzsäure versetzt, dann wurde schweflige Säure eingeleitet. Sofort fiel Baryumsulfat aus und auf Zusatz von Alkali war Dimethylanilin deutlich zu riechen.

3. Beim Kochen einer Probe mit Natronlauge trat kein Dimethylanilingeruch auf, wohl aber sofort nach Zusatz von Zinkstaub.

4. Mit Salzsäure und Natriumnitrit versetzt schieden sich sofort feine, gelbe Nadeln (p-Nitrodimethylanilin, vgl. Dimethylanilinoxyd und salpetrige Säure) aus, welche in Wasser schwer löslich waren.

5. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid nach längerem Stehen ein in orangegelben Platten krystallisirendes Plantinsalz.

6. Mit Goldchlorid versetzt, schied die salzsaure Lösung zunächst ein Oel ab und nach längerem Stehen krystallisirten in der Flüssigkeit Krystallflitter aus, worauf auch das Oel fest wurde.

Diese Reaktionen bewiesen, dass sich das Dimethylanilin durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in

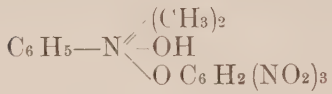
einen in Wasser leicht löslichen, sauerstoffhaltigen Körper verwandelt hatte, der aber den Sauerstoff bei Einwirkung von reducirenden Agentien leicht abgibt, um wieder in Dimethylanilin überzugehen.

Der neue Körper lässt sich aus seiner wässerigen, stark concentrirten Lösung durch Chloroform extrahiren, doch nur zum allerkleinsten Teile; auch ist der nach Verdunsten des Chloroforms hinterbleibende Syrup stark gefärbt. Zur Reindarstellung wurde daher der Weg über das Pikrat eingeschlagen. Die einzelnen Etappen seiner Darstellung werden in den folgenden Kapiteln ausführlich beschrieben.

Da die Umsetzung des Dimethylanilins in der Kälte — auch unter Benutzung einer Schüttelmaschine — nur sehr langsam vor sich geht, so wurden Versuche angestellt, ob die Reaktion nicht durch Wärme beschleunigt werden könnte. In der That hat es sich gezeigt, dass die Reaktion in der Wärme bedeutend schneller verläuft; so wurde zum Beispiel bei einem Ansatz von 50 g Dimethylanilin und 1410 ccm eines käuflichen 3,2 procentigen Wasserstoffsuperoxydes, bei einer Temperatur von 60—70° und unter Anwendung eines Schultz'schen Intensivrührers, sämtliches Dimethylanilin innerhalb 12 Stunden umgesetzt.

Bei der Darstellung von wässerigen Lösungen des Oxydes wurde daher das Dimethylanilin stets unter den oben gegebenen Bedingungen oxydirt. Eine genaue Vorschrift ist unter dem Kapitel „Dimethylphenyloxyammoniumpikrat“ angegeben.

Dimethylphenyloxyammoniumpikrat.



Zur Darstellung desselben wurde folgendermassen verfahren:

200 g technisches Dimethylanilin wurden mit 2500 ccm 3,6procentiger käuflicher Wasserstoffsuperoxydlösung unter Anwendung eines Turbinenrührers bei 60—70° gerührt. Nach 20stündigem Rühren war fast alles Oel verschwunden. Die Lösung wurde zunächst filtrirt, dann ausgeäthert, wobei 3,5 g Dimethylanilin in den Aether übergingen. Die ausgeätherte Lösung wurde nunmehr auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und eine siedende Lösung von 370 g Pikrinsäure in 1300 ccm Alkohol eingegossen. Schon in der Wärme begann sich das gelbe Pikrat auszuscheiden; zur Vervollständigung der Ausscheidung wurde die Lösung noch über Nacht stehen gelassen und dann das Pikrat auf einem Platinconus abgesaugt. Zum Trocknen wurde das Pikrat kurze Zeit im Dampftrockenschrank ausgebreitet. Das Rohprodukt wog 547 g = 92 % der Theorie. Der Schmelzpunkt lag bei 138°. Zur vollständigen Reinigung wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Einige Male wurde beobachtet, dass das Rohpikrat um 4—5° höher schmolz wie das reine Produkt. Beim Umkrystallisiren zeigte es jedoch stets sofort den richtigen Schmelzpunkt von 137—138°.

Das Dimethylphenyloxyammoniumpikrat krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden, flachen, schwefelgelben

Nadeln; aus Alkohol langsam ausgeschieden in compacten Prismen mit violettem Oberflächenschimmer, welche über und neben einander gelagert sind und mit geriefter Oberfläche erscheinen.

Herr Professor *Grubenmann* hatte die grosse Freundlichkeit, ein aus Chloroform krystallisirtes Präparat krystallographisch zu untersuchen. Das Resultat der Untersuchung war das folgende:

System: monosymmetrisch. Tafelig nach (010), welche mit + 33° schief auslöscht; dazu (110), (kk0), (001), (011), (111), (101).

Erhitzt man das Salz im Schmelzrohr, so bräunt es sich und sintert bei 135° und bei 137—138° schmilzt es zu einer schwarz-grünen Flüssigkeit zusammen. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes findet lebhaftes Aufschäumen statt.

Das Pikrat zeigt die folgenden Löslichkeitsverhältnisse:

In kochendem Wasser ziemlich leicht,
„ „ Alkohol leicht,
„ „ Benzol ziemlich schwer,
„ „ Chloroform leicht,
„ kaltem Wasser sehr schwer,
„ „ Alkohol schwer,
„ „ Benzol sehr schwer,
„ „ Chloroform schwer

löslich.

Reaktionen des Pikrates:

1. Uebergiesst man das Pikrat mit concentrirter Salzsäure, so tritt Entfärbung ein und mittelst Aether lässt sich die Pikrinsäure quantitativ entziehen.

2. Versetzt man mit überschüssiger Natronlauge und Zinkstaub, so tritt beim Erwärmen intensiver Dimethylanilingeruch auf.

3. Versetzt man eine wässerige Lösung die Pikrates mit Baryumchlorid und verdünnter Salzsäure, so trübt sich dieselbe auf Zusatz von wässeriger schwefliger Säure unter Ausscheidung von Baryumsulfat. Fügt man nunmehr überschüssiges Alkali hinzu, so tritt ein intensiver Dimethylanilingeruch auf.

Analysen:

I. 0,1584 g Substanz: 0,2672 g CO_2, 0,056 g H_2O.
II. 0,1433 g Substanz: 20,3 ccm N (18°, 725 mm).
III. 0,1193 g Substanz: 16,8 ccm N (18°, 728,5 mm):

$C_{14}H_{14}N_4O_8$. Ber. C 45,9, H 3,82, N 15,3.
Gef. „ 46,0, „ 3,91, „ 15,57, 15,56.

Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat.

$$C_6H_5N\begin{cases}(CH_3)_2\\OH\\Cl\end{cases}$$

200 g Dimethylphenyloxyammoniumpikrat wurden in einem Mörser fein gepulvert und dann in einem Becherglase mit 250 ccm reiner, concentrirter Salzsäure übergossen. Die Mischung wurde unter Umrühren eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, erkalten gelassen und die Pikrinsäure unter Benutzung eines Platinconus an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Die abgesaugte Pikrinsäure wurde mit 50 ccm concentrirter Salzsäure nachgespült, dann nochmals in das Becherglas gebracht und eine weitere Viertelstunde mit 200 ccm

Salzsäure erwärmt. Schliesslich wurde wieder abgesaugt und die vereinigten Lösungen mit Aether extrahirt.

Obgleich nur sehr wenig Pikrinsäure in der Salzsäure gelöst bleibt, so sind doch sehr viele Ausätherungen notwendig, um dieselbe vollständig zu entfernen. Die Pikrinsäure lässt sich jedoch mittelst Aether vollkommen extrahiren; so wurden zum Beispiel aus 10 g Pikrat 6,25 g (Theorie 6,27) Pikrinsäure vom Schmelzpunkt 121° erhalten.

Die vollkommen ausgeätherte, stark salzsaure Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade stark concentrirt und dann in einen Fraktionskolben gebracht. Dieser wurde mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und unter Durchsaugen eines langsamen, getrockneten Luftstromes, sowie unter Benutzung einer Capellare, die in die Flüssigkeit eintauchte, in einem Wasserbade auf 80—85° erhitzt. Sobald kein Wasser mehr überdestillirte und eine entnommene Probe vollständig erstarrte, wurde der Kolbeninhalt mit 100 ccm heissem absolutem Alkohol vermischt und sofort in ein Becherglas ausgegossen. Beim Erkalten schied sich das salzsaure Salz in weissen, seideglänzenden Nadeln aus. Nach kurzem Stehen wurden die Krystalle auf einer Porzellanplatte abgesaugt und das Filtrat mit natriumtrockenem Aether versetzt, um den Rest des salzsauren Salzes zu erhalten. Die Ausbeute ist fast quantitativ, hängt aber sehr davon ab, dass man beim Eindunsten alles Wasser entfernt, da sich sonst beim Aetherzusatz zwei Schichten bilden. Aus den alkoholischen Mutterlaugen lässt sich das salzsaure Salz durch Eindunsten nicht zurückgewinnen, da sehr bald Zersetzung eintritt.

Lässt man die stark concentrirte wässerige Lösung

im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure und Stangenkali eindunsten, so erhält man das salzsaure Salz nach längerem Stehen in wasserhellen, glasglänzenden, zollangen, salpeterähnlichen Säulen.

Beim Stehen, besonders wenn man sie auf Thon liegen lässt, färben sich die Krystalle allmählich grünlich. Diese Färbung ist sehr schwer zu entfernen, lässt sich aber folgendermassen bewerkstelligen. Man löst in heissem Chloroform, filtrirt etwas ungelöstes grünes Pulver ab, kocht mit Tierkohle auf und fällt mit Aether aus. Sollte das Salz nunmehr schwach rötlich gefärbt erscheinen, so löst man in Alkohol und fällt mit Aether aus.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 124—125°, doch beginnt es schon einige Grade vorher schwarz zu werden. Es ist äusserst hygroskopisch, schon beim Stehen an der Luft zerfliesst es in kurzer Zeit vollständig. In Wasser ist es spielend löslich, leicht in Alkohol und Chloroform und unlöslich in Benzol und Aether. Die wässerige Lösung rötet Lackmus und schmeckt zugleich intensiv bitter und sauer.

In der wässerigen Lösung des Chlorhydrats erzeugt:

Phosphorwolframsäure: eine reichliche, auch beim Erhitzen nur wenig lösliche, flockige Fällung.

Jod-Jodkalium: eine schwarze, ölige Ausscheidung.

Jodwismuth-Jodkalium: einen scharlachroten, öligen Niederschlag.

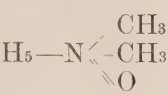
Sublimat: eine anfangs wieder verschwindende, bei weiterm Zusatz des Reagens bleibende, sehr schwache Emulsion, welche sich in der genügenden Wassermenge klar löst.

Analysen:

I. 0,1787 g Substanz: 0,3609 g CO_2, 0,1162 g H_2O.
II. 0,3013 g Substanz: 0,2505 g Ag Cl.

$C_8H_{12}NOCl$. Ber. C 55,33, H 6,92, Cl 20,46.
Gef. „ 55,09, „ 7,24, „ 20,56.

Dimethylanilinoxyd.



5 g Dimethylanilinoxydchlorhydrat wurden in 10 ccm Wasser gelöst und in einem Mörser mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd fein verrieben. Die anfänglich saure Reaktion des Gemisches verschwand nach einigem Reiben und an ihre Stelle trat eine immer stärker werdende alkalische Reaktion. Gleichzeitig trat auch ein schwacher Dimethylanilingeruch auf, welcher nicht auf eine Verunreinigung des Chlorhydrats zurückzuführen war, da eine Probe des angewandten Chorhydrats, mit Natronlauge versetzt, auch beim Kochen keinen Dimethylanilingeruch gab. Nach kurzem Stehen wurde das Reaktionsgemisch abgesaugt und das schwach gelbbraune Filtrat zur Entfernung des Dimethylanilins ausgeäthert.

Bei der ersten Darstellung des Oxydes wurde die wässerige Lösung in einem mit Schwefelsäure, Stangenkali und Phosphorpentoxyd beschickten Vacuumexsiccator eingeengt. Dieses dauerte aber selbst beim täglichen Umwechseln des Phosphorpentoxydes mehrere Wochen. Besonders waren aber die letzten Spuren Wasser sehr schwer zu entfernen, so dass der zuletzt hinterbleibende Syrup erst nach mehrwöchentlichem Stehen bei Winter-

kälte vollkommen erstarrte. Indessen hat es sich gezeigt, dass das Oxyd sehr gut auf dem Wasserbade erwärmt werden kann, ohne dass es eine Zersetzung erleidet.

Zu seiner Darstellung verfährt man am besten folgendermassen:

Die ausgeätherte wässerige Lösung wird auf dem Wasserbade (T. cr. 80—90°) zu einem dicken Syrup eingeengt; dieser wird nach dem Erkalten in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit natriumtrockenem Aether versetzt, bis die jedesmal auftretende Trübung gerade wieder verschwindet. Nunmehr wird filtrirt und das klare, farblose Filtrat auf dem Wasserbade vollständig eingeengt. Alsdann sofort in den oben beschriebenen Vacuumexsiccator gebracht, erstarrt der Rückstand in 12—48 Stunden zu einem Brei von langen, weissen Nadeln.

Langsam krystallisirt, bildet das Dimethylanilinoxyd lange, farblose, glasglänzende Prismen, welche äusserst zerfliesslich sind. Die Base besitzt einen intensiv bittern Geschmack. In Wasser ist sie spielend löslich, etwas schwerer in Alkohol und Chloroform und unlöslich in Aether und Petroläther. Das auf Thon scharf getrocknete Oxyd schmilzt in einem mit Kapellare versehenen Schmelzröhrchen, von 120° an erwärmt, bei 152—153°, erweicht jedoch schon bei 146°. Zunächst schmilzt es zu einer hellgelben Flüssigkeit zusammen, um sich dann wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes unter lebhafter Gasentwickelung zu zersetzen. Das im Schmelzrohr hinterbleibende, etwas dunkel gefärbte Oel riecht intensiv nach Dimethylanilin und giebt mit Benzotrichlorid und Chlorzink intensive Grünfärbung. Reines Oxyd gibt mit Benzotrichlorid und Chlorzink

erwärmt kein Malachitgrün (siehe folgendes Kapitel). Führt man diese Zersetzung in grösserer Menge aus, treibt das Oel mit Dampf über und nimmt aus dem Destillat mit Aether auf, so erhält man beim Eindunsten des Aethers ein hellgrünes Oel, welches, mit Jodmethyl stehen gelassen, bei 228—229° dissociirendes Dimethylanilinjodmethylat liefert.

Das Dimethylanilinoxyd besitzt basische Eigenschaften, seine Basicität ist aber sehr gering, da es Kohlensäure nicht oder wenigstens in nicht merkbarer Weise anzieht, denn man kann es in einer Kohlensäure-Atmosphäre stehen lassen, ohne dass beim nachherigen Ansäuren Aufbrausen stattfindet. Dementsprechend ist das salzsaure Salz hydrolytisch gespalten und reagirt stark sauer. Eine concentrirte wässerige Lösung des freien Oxydes färbt Congopapier stark rot, Lackmuspapier deutlich blau und Curcumapapier schwach schwarzbraun. Phenolphtaleïn wird nicht gefärbt, während durch wenig Essigsäure rotgefärbte Methylorangelösung sofort in Gelb umschlägt.

Gegen Säuren und Alkalien ist das Oxyd scheinbar sehr beständig, wenigstens kann man es mit diesen Agentien kurze Zeit kochen, ohne dass eine sichtbare Zersetzung stattfindet. Mit Natronlauge erhitzt, tritt zum Beispiel kein Dimethylanilingeruch auf; dieser macht sich aber sofort bemerkbar, wenn man wenig Zinkstaub hinzufügt. Gegen reducirende Agentien ist das Oxyd überhaupt sehr unbeständig, denn der Sauerstoff ist leicht abspaltbar unter Rückbildung von Dimethylanilin. Dieses kann ausser in der oben angegebenen Weise erzielt werden durch Zink in saurer Lösung und durch Zinn und Chlorwasserstoff. Ausserdem tritt Dimethylanilin

(unter Nebenreaktionen) auf, wenn man das Oxyd mit schwefliger Säure behandelt, oder wenn man es mit Schwefelwasserstoffwasser (unter Schwefelabscheidung) oder Schwefelammon erwärmt. Sogar beim Stehen mit Jodmethyl wird Dimethylanilin gebildet. Anderseits besitzt das Dimethylanilinoxyd im Gegensatz zum Trimethylaminoxyd kein Reductionsvermögen. Fehlingsche Lösung wird selbst beim Kochen nicht verändert, ebenso tritt beim Kochen mit Silbernitrat in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung nur eine spurenweise Reduction ein. Selbst eine neutrale Jodkaliumstärkelösung wird erst auf Zusatz von wenig Ferrosulfat bräunlichviolett gefärbt. Erwärmt man, so verschwindet diese Färbung, ohne beim Erkalten wieder aufzutreten.

Zur Analyse wurde die auf Thon vollständig trocken gesaugte Substanz in ein gewogenes Porzellanschiffchen übergeführt; dieses wurde über Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bis zur scharfen Gewichtsconstanz getrocknet. Alle Wägungen wurden in dicht verschlossenen und scharf getrockneten Gefässen ausgeführt. Die Verbrennung muss wegen der kurz oberhalb des Schmelzpunktes stattfindenden lebhaften Gasentwicklung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden.

Analysen:

I. 0,1797 g Substanz: 0,4600 g CO_2, 0,1357 g H_2O.
II. 0,1518 g Substanz: 0,3879 g CO_2, 0,1136 g H_2O.
III. 0,1203 g Substanz: 9,5 ccm N (16,0°, 729 mm).
IV. 0,1271 g Substanz: 11,6 ccm N (17,5°, 732 mm).

$C_6H_5N(CH_3)_2O$.

Ber.	C	70,07,		H	8,03,	N	10,22.
Gef.	„	69,86,	69,69,	„	8,39, 8,31,	„	10,43, 10,23.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

13 g Wasser. K = 18,9.

Substanz in g	Δ	M
0,2255	0,25 °	130,7
0,5633	0,59 °	138,6

$C_8H_{11}NO$. Ber. 137. Gef. 134,7.

Vergleich von Dimethylanilin und Dimethylanilinoxyd.

Der nachfolgende Vergleich der Reaktionsfähigkeit des Dimethylanilins und des Dimethylanilinoxydes wurde unternommen, um zu zeigen, wie weit der Eintritt des Sauerstoffatomes den Charakter des Dimethylanilins verändert hat. Das Resultat der Untersuchung ist, dass die Beweglichkeit des paraständigen Wasserstoffatoms durch den Sauerstoffeintritt vollständig verloren gegangen und das Oxyd somit nicht mehr zu den Condensationsreaktionen des Dimethylanilins befähigt ist.

1. Eine salzsaure Lösung von Dimethylanilin und p-Amidophenol wurde mit Eisenchlorid versetzt. Sofort trat eine violettblaue Färbung ein (Indophenolreaktion).	1. Dimethylanilinoxyd gab unter denselben Bedingungen nur einen sehr schwachen gelbgrünen Schein.
2. Dimethylanilin und p-Amidophenol, in Salzsäure gelöst, lieferten auf Zusatz von Bichromat sofort eine tiefblaue und dann eine grüne Lösung (Indophenolreaktion).	2. Die Lösung des Oxydes färbte sich nur sehr schwach grünlich.
3. Zusammen mit p-Phenylendiamin in Salzsäure gelöst, wurde die Lösung auf Zusatz von Bichromat tiefgrün und beim Erwärmen blau (Indaminreaktion).	3. Sehr schwache gelbgrüne Färbung, welche beim Kochen nicht stärker wurde.

4. In salzsaurer Lösung mit Dimethyl-p-phenylendiamin und Bichromat versetzt, tritt sofort eine tiefgrüne Färbung ein.	4. Keine Färbung.
5. Mit Benzotrichlorid und Chlorzink gelinde erwärmt, entsteht eine grüne Schmelze, welche sich in Alkohol mit grüner Farbe auflöst (Malachitgrün).	5. Eine Grünfärbung tritt nicht auf. Erwärmt man, so tritt Verpuffung und Verkohlung ein.
6. Behandelt man Dimethylanilin mit einer Toluollösung von Phosgen und mit Chlorzink, so bildet sich sofort Krystallviolett.	6. Das Oxyd liefert nur eine schwach gefärbte Schmiere.

Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat und Benzaldehyd.

2,5 g trockenes salzsaures Dimethylanilinoxyd wurden mit 5 g Benzaldehyd vorsichtig in der Flamme zusammengeschmolzen und dann auf 100° erwärmt. Schon nach etwa 15 Minuten fing das Gemisch an, sich zu bräunen und dann schwach grün zu färben, und nach 8 Stunden hatte sich eine tiefgrüne, dickflüssige Masse gebildet. Dieselbe wurde mit Wasserdampf behandelt, bis kein Benzaldehyd mehr überging, und dann wurde der Farbstoff nach Zusatz von Chlorzink mittelst gesättigter Kochsalzlösung ausgefällt. Derselbe fiel zunächst schmierig aus, beim Liegen erstarrte er aber zu einer grünen, zerreiblichen Masse. Letztere wurde gepulvert, mit Wasser ausgekocht und das Filtrat dann mit Ammoniak gefällt. Hierbei schied sich eine geringe Menge eines gelbbraunen dicken Oeles aus, welches mit Aether extrahirt wurde. Der Aetherrückstand wurde dann unter Benutzung von Tierkohle vielmals aus Ligroin umkrystallisirt. Schliesslich wurde eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten, welche bei 122°

schmolz (Malachitgrün 132°) und alle Eigenschaften des Tetramethyldiamidotriphenylcarbinols zeigte. Die erhaltene Substanz liess eine weitere Reinigung der geringen Menge wegen nicht zu, doch ist an der Identität nicht zu zweifeln.

Resultat: Auf den ersten Blick scheint es, als ob die Bildung des Malachitgrüns auf einer Reaktion zwischen dem Benzaldehyd und dem Dimethylanilinoxyd beruhte; dem ist aber nicht so, denn wenn man bedenkt, dass dem paraständigen Wasserstoffatom des Dimethylanilinoxydes jede Reaktionsfähigkeit abgeht — wie ja der Vergleich zwischen Dimethylanilin und Dimethylanilinoxyd beweist —, so muss man annehmen, dass der Bildung des Malachitgrüns ein Zerfall des Oxydes in Dimethylanilin und Sauerstoff vorangeht. Der frei werdende Sauerstoff oxydirt dann das aus Dimethylanilin und Benzaldehyd gebildete Leukomalachitgrün zu Malachitgrün. Da aber das Dimethylanilinoxyd mehr Sauerstoff enthält, als zur Bildung von Malachitgrün erforderlich ist, so entstehen viele Nebenprodukte, welche die Ausbeute an Farbstoff herabsetzen und seine Reinigung sehr erschweren.

Reduction von Dimethylanilinoxyd zu Dimethylanilin.

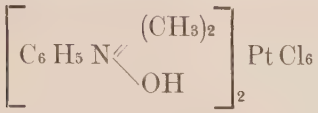
3 g salzsaures Dimethylanilinoxyd wurden in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 8 ccm concentrirter Salzsäure portionsweise mit überschüssigem, glanulirtem Zinn versetzt. Eine Gasentwicklung war erst zum Schluss der Reaktion zu bemerken, jedoch erwärmte sich das Reaktionsgemisch so stark, dass mit Wasser gekühlt werden musste. Nach zweistündigem Stehen wurde vom ungelösten Zinn abgegossen und letzteres gut mit

Wasser abgespült. Die Lösung wurde nun mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Hierbei schied sich, unter gleichzeitigem Auftreten des Dimethylanilingeruches, ein Oel ab, welches der Lösung mittelst Aether entzogen wurde. Nach dem Trocknen über Stangenkali wurde der Aether, unter Benutzung einer sehr langen Glasperlencolonne, eingeengt. Im Kolben hinterblieben 2,07 g (Theorie 2,09 g) Dimethylanilin.

Zum Nachweis der Reinheit des erhaltenen Dimethylanilins wurde dieses mit 4 g Jodmethyl in einem gut verkorkten Erlenmeyer stehen gelassen. Nach zwei Tagen war das Gemisch vollständig erstarrt und roch nicht mehr nach Dimethylanilin. Die sehr harte Masse wurde zunächst fein gepulvert und dann gut mit Aether ausgewaschen. Das Gewicht des erhaltenen Jodmethyls betrug 4,45 g, entsprechend 2,05 g Dimethylanilin. Der Dissociationspunkt der ungereinigten Substanz lag zwischen 226 und 227°, während derjenige von reinem Dimethylanilinjodmethylat zwischen 228 und 229° liegt.

An Stelle des Zinns kann man auch Zinkstaub anwenden, die Reaktion verläuft auch hier ohne weitere Wärmezufuhr und zwar quantitativ. Die Reduction des Oxydes lässt sich auch noch mit andern Reductionsmitteln bewirken. Erwärmt man die wässerige Lösung der Base mit Schwefelammon, so trübt sie sich plötzlich unter Abscheidung von Schwefel und Dimethylanilin. Das Dimethylanilin lässt sich leicht mit Dampf übertreiben und als Jodmethylat oder mit Benzotrichlorid und Chlorzink erwärmt, durch die Malachitgrünreaktion indentificiren.

Dimethylphenyloxyammoniumchloroplatinat.



Zu einer Lösung von 1,6 g salzsaurem Salz in 25 ccm Wasser wurden 2 g festes Platinchlorid hinzugefügt. Das Platinchlorid löste sich zunächst auf und, über Nacht stehen gelassen, hatten sich prachtvolle, orangerote, glänzende, flache Prismen ausgeschieden. Die Krystalle wurden abgesaugt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei ist aber Vorsicht geboten, da sich die Substanz, wenn überhitzt, leicht zersetzt.

In heissem Wasser ist das Salz leicht löslich, doch scheidet es sich bei längerem Stehen wieder fast vollständig aus. Bei sehr langsamer Ausscheidung erhält man es öfters in Form compacter, wasserheller, langer Säulen von orangeroter Farbe, welche — nach gütiger Mitteilung von Herrn Prof. *Grubenmann* — dem rhombischen System angehören und die Flächen (110), (101), (111), (001) und ? (010) aufweisen.

Aus Wasser krystallisirt, scheint das Salz Krystallwasser zu enthalten, denn es schmilzt unmittelbar nachdem es auf Thon getrocknet ist, bei etwa 95 °; nach mehrtägigem Liegen an der Luft liegt der Schmelzpunkt bei 100 ° und nach eintägigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure bei 136—137 °. Der Schmelzpunkt ist aber in keinem Fall scharf, denn schon vorher beginnt eine Schwärzung einzutreten, welche eine genaue Beobachtung unmöglich macht. Die im Vacuum getrocknete Substanz zersetzte sich bei 146 ° unter lebhaftem Auf-

schäumen, nachdem sie bei 135—137 ° zu einer zunächst tief dunkelroten, nach kurzer Zeit aber schwarzen und undurchsichtigen Flüssigkeit zusammengeschmolzen war.

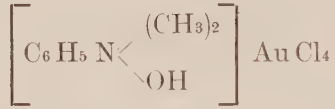
Analyse:

Substanz im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0,1706 g Substanz lieferten 0,049 g Pt.

$C_{16}H_{24}N_2O_2PtCl_6$. Ber. Pt 28,49 %. Gef. Pt 28,72 %.

Dimethylphenyloxyammoniumchloraurat.



1 g Goldchlorid wurde in wenig Wasser gelöst und mit einer Auflösung von 0,6 g salzsaurem Dimethylanilinoxyd in 5 ccm Wasser vermischt. Unter sofortiger Trübung schied sich ein Oel aus, welches beim Umrühren mit einem Glasstabe zu kleinen, gelben Krystallen erstarrte. Nach einigem Stehen wurde die feste Substanz abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wog 0,9 g. Aus den Mutterlaugen schieden sich beim Stehen noch wenige lange, glasglänzende, gelbe Prismen aus.

Versuche, das Goldsalz durch Krystallisation zu reinigen, misslangen, da es in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich ist oder sich beim Ausfällen wieder ölig abscheidet. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich; durch Aether wird es aus der alkoholischen Lösung nicht gefällt. Aether gegenüber verhält sich das Salz sehr merkwürdig; übergiesst man

tadellose Krystalle mit Na-trockenem Aether, so verwandeln sie sich sehr rasch in ein Oel, während sich der Aether gleichzeitig gelb färbt. In Chloroform und Aceton ist das Goldsalz leicht löslich, schwer resp. unlöslich in Benzol, Ligroin und Petroläther.

Das Goldsalz hat keinen scharfen Schmelzpunkt. Taucht man die im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz in ein 92 ° heisses Bad, so fängt die Substanz schon an zu sintern, indem sie sich gleichzeitig dunkel färbt. Der flüssige Zustand ist bei etwa 106 ° erreicht und bei circa 135 ° zersetzt sich die entstandene dunkelrote Flüssigkeit unter stürmischer Gasentwicklung.

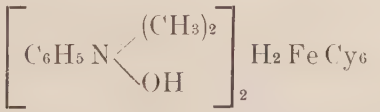
Analyse:

Analysensubstanz im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrocknet.

I. 0,2073 g Subst. gaben 0,1541 g CO_2 u. 0,0526 g H_2O.
II. 0,1834 g Subst. gaben 0,0764 g Au.

$C_8H_{12}NOCl_4Au$. Ber. C 20,12 % H 2,52 % Au 41,32 %.
Gef. „ 20,27 % „ 2,82 % „ 41,65 %.

Saures Dimethylphenyloxyammoniumferrocyanid.



0,5 g salzsaures Dimethylanilinoxyd wurden in wenig Wasser gelöst und zur klaren Lösung 3 g Kaliumferrocyanid, gelöst in 15 ccm Wasser, hinzugesetzt. Beide Lösungen wurden vor dem Vermischen schwach mit Salzsäure angesäuert.

Das Ferrocyanid fiel sofort als ein rein weisses, glänzend krystallinisches Pulver aus, welches bald abgesaugt und gut mit möglichst wenig Wasser ausgewaschen wurde. Zum Schluss wurde mit Alkohol nachgespült. Die Ausbeute betrug 0,7 g.

Das Ferrocyanid ist in heissem Wasser leicht löslich, etwas schwerer in der Kälte. In Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln ist es unlöslich. In ein auf 115° vorgeheiztes Bad getaucht, verpufft es bei 144,5°, nachdem es bereits 10° darunter begonnen hat, sich dunkel zu färben.

Analyse:

I. 0,1227 g Substanz: 0,2417 g CO_2, 0,0655 g H_2O.
II. 0,1936 g Substanz: 0,0321 g Fe_2O_3.

Substanz wurde mit concentrirter H_2SO_4 abgeraucht und geglüht.

$C_{22}H_{26}N_8O_2Fe$. Ber. C 53,87, H 5,35, Fe 11,43.
Gef. „ 53,61, „ 5,93, „ 11,60.

Dimethylanilinoxyd und salpetrige Säure.

Zu einer Lösung von 45 g Dimethylanilinoxyd (1 Molekül) und 25 g Salzsäure (d. h. reines H-Cl-gas = 2 Moleküle) in 450 ccm Wasser wurde, nach dem Abkühlen auf 0°, unter Benutzung einer Turbine, eine Auflösung von 23,5 g Natriumnitrit (1 Molekül) in 75 ccm Wasser hinzugetropft.

[Um Zeit zu sparen, wurde nicht von reinem Oxyd ausgegangen, sondern die durch Zersetzung des Pikrates mit concentrirter Salzsäure erhaltene, stark salzsaure Lösung verwendet. Um die überschüssige Salzsäure

entfernen zu können, wurde zunächst der Gehalt an Salzsäure durch Titration bestimmt und dann so viel Natronhydrat unter Kühlung hinzugesetzt, dass noch auf 45 g Oxyd 25 g Salzsäure vorhanden waren. Zu der so abgestumpften Lösung wurde das Nitrit zugefügt.]

Die ersten Tropfen der Nitritlösung färbten das Reaktionsgemisch hellgelb, fast augenblicklich trat aber eine Trübung ein und feine, voluminöse, gelbe Nädelchen fielen aus. Nach Zusatz der Nitritlösung wurde das Reaktionsgemisch noch zwei Stunden in Eiswasser stehen gelassen und dann die ausgeschiedenen Krystalle [Substanz I] abgesaugt.

In den tiefrotbraunen Mutterlaugen wurde die Säure ein wenig abgestumpft und die Lösung erschöpfend ausgeäthert. Hierzu waren etwa zehn Liter Aether erforderlich. Der gelbrot gefärbte Aether lieferte nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat, unter Anwendung einer sehr langen Glasperlencolonne eingeengt, ein rotgelbes, nicht erstarrendes Oel [Substanz II].

Die Mutterlaugen wurden nunmehr alkalisirt, wobei nur eine schwache Trübung auftrat, und dann ausgeäthert. Nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat wurde der Aether abdestillirt. Der nur 1,6 g wiegende Rückstand bestand aus grünlichen Blättchen, welche, wie die mikroskopische Untersuchung und Trennungsversuche ergaben, ein Gemisch zweier Substanzen darstellten. Die Trennung der beiden Körper liess sich am besten so durchführen, dass die Substanz mit Methylalkohol ausgekocht und der ungelöste Teil [Substanz III] heiss abgesaugt wurde. Die tiefgrün gefärbte methylalkoholische Mutterlauge wurde zunächst einige Zeit stehen gelassen, wenig ausgeschiedene Sub-

stanz durch Filtration entfernt und das Filtrat auf ein geringes Volumen eingedampft; beim Erkalten schieden sich grüne Krystalle [Substanz IV] aus.

Substanz I.

Diese stellte nach dem Trocknen im Dampfschrank eine hellgelbe, zerreibliche Masse dar, welche 21,5 g wog. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 161 ° und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Benzol und Petroläther bei 162,5 °. Die Substanz I bestand somit aus fast reinem p-Nitrodimethylanilin.

Die Identität geht aus einem Vergleich mit, auf anderem Wege dargestelltem, p-Nitrodimethylanilin hervor. Beide Körper krystallisiren in hellgelben, stark lichtbrechenden, violett leuchtenden Nadeln. Der Schmelzpunkt beider, sowie der ihrer Mischung, ist derselbe. Beide sind leicht löslich in Chloroform, Benzol und heissem Alkohol; fast unlöslich in Petroläther und Ligroin und sehr schwer löslich in kochendem Wasser. Beide sind mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Die Basicität der beiden Verbindungen ist sehr gering, indem erst sehr concentrirte Salzsäure eine Entfärbung der wässerigen Lösung bewirkt. Nebeneinander in salzsaurer Lösung mit Zinkstaub reducirt, zeigten beide Filtrate die Reaktionen des p-Amidodimethylanilins:

a) Mit Natriumacetatlösung, salzsaurem Anilin und Kaliumbichromat versetzt, tritt eine tiefgrüne Farbe auf, die beim Kochen mit etwas Salzsäure in Rot umschlägt (Safranin-Reaktion).

b) Versetzt mit wenig Schwefelwasserstoffwasser in saurer Lösung, tritt nach Zusatz von wenig Eisenchlorid eine tiefblaue Farbe auf (Methylenblau-Reaktion).

Substanz II.

Dieselbe wog 30 g und stellte ein rotgelbes Oel dar, welches auch nach längerem Stehen bei Winterkälte nicht erstarrte. Zur Reinigung wurde dasselbe mit Wasserdampf übergetrieben. Als der grössere Teil des Oeles übergegangen war, wurde die Destillation unterbrochen und das Destillat ausgeäthert. Im Destillationskolben hinterblieb noch etwas von dem Oel, stark verunreinigt mit p-Nitrodimethylanilin. Das Letztere konnte durch Krystallisation rein erhalten und als solches identificirt werden. Der Aether wurde nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat unter Anwendung einer sehr langen Glasperlencolonne eingeengt und das hinterbleibende Oel im Vaccum destillirt. Bei einem Druck von 30—33 mm ging zwischen 151—153 ° das Oel fast vollständig über. Für gewöhnlich ist es aber nicht notwendig, das Oel zu destilliren, da man es von beigemengtem p-Nitrodimethylanilin sehr leicht durch Ausfällen aus der alkoholisch-ätherischen Lösung, mittelst trockenen Salzsäuregases, trennen kann. Durch Zersetzung des gereinigten salzsauren Salzes mit Natronlauge kann man das Oel in reinem Zustande gewinnen.

Das Oel ist, wie die Synthese aus o-Nitranilin mittelst Jodmethyl, sowie auch die Analysen beweisen, o-Nitrodimethylanilin. Bei gewöhnlicher Temperatur stellt dasselbe ein leichtflüssiges, orangegelbes Oel dar, erst bei sehr starker Abkühlung (—20 °) zeigt sich ein geringer Krystallansatz. Das Oel besitzt einen eigenartigen, an Nitromesitylen erinnernden Geruch. Wie oben angegeben, destillirt es bei einem Druck von 30—33 mm zwischen 151—153° über. Mit Wasserdampf

ist es leicht flüchtig, viel leichter als die entsprechende p-Verbindung. Genau durchgeführte Destillationsversuche haben ergeben, dass eine gleiche Menge Wasserdampf fast neunmal mehr von der Ortho- wie von der Para-Verbindung mitnimmt. In allen organischen Lösungsmitteln ist das Oel leicht löslich, auch Wasser löst es in beträchtlicher Menge auf.

Das o-Nitrodimethylanilin zeigt folgende Reaktionen:

1. In Salzsäure ist es glatt und farblos löslich. Zusatz von Alkali fällt es wieder orangegelb und ölig aus.
2. Nitrit, zur salzsauren Lösung zugesetzt, ist ohne Einwirkung, nur die unveränderte Substanz wird durch Abstumpfung der Säure wieder ausgeschieden.
3. Reducirt man in kochender wässeriger Lösung mit Zinkstaub, unter Zusatz von wenig Salmiak, filtrirt und äthert aus, so nimmt der Aether ein Oel auf. Dieses löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und zeigt folgende Reaktionen:
   a) Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Nitrit gelb und liefert beim Eingiessen in alkalisches α-Naphtol eine tiefrote Färbung (Nachweis einer Amidogruppe).
   b) Löst man das Oel in Wasser und setzt einen Tropfen Eisenchloridlösung hinzu, so bleibt die Lösung zunächst unverändert, nach wenigen Augenblicken färbt sie sich dunkler gelb, dann hellblau und nun in raschem Tempo tiefblau, um schliesslich in Violett überzugehen. Beim Kochen, nament-

lich auf Zusatz von Salzsäure, färbt sich die Lösung tiefrot (Reaktion von o-Phenylendiaminen).

Die vorangehende Bildung eines Hydroxylamins liess sich, auch unter Anwendung von sehr wenig Zinkstaub, nicht nachweisen.

Analyse:

I. 0,1332 g Substanz: 0,2831 g CO_2, 0,0739 g H_2O.
II. 0,1276 g Substanz: 19,2 ccm N bei 17° C und 733 mm.

$C_8H_{11}N_2O_2$. Ber.: C 57,83, H 6,02, N 16,87.
Gef.: „ 57,96, „ 6,16, „ 17,09.

Substanz III.

Das Rohprodukt war braungelb gefärbt und wog 0,6 g. Dasselbe wurde zunächst in siedendem Ligroin gelöst und mit wenig Tierkohle kurze Zeit gekocht. Es ist nötig, mit der Tierkohle sehr sparsam zu sein, da diese etwas Substanz absorbirt. Von der Tierkohle wurde heiss abfiltrirt. Nach kurzem Stehen schieden sich im Filtrat schwach rötlich gefärbte Nadeln aus, welche nochmals aus einem Gemisch von Aceton und Methylalkohol umkrystallisirt wurden.

Die gereinigte Substanz stellt ganz schwach rötlich gefärbte Nadeln dar, welche in Methylalkohol fast unlöslich, in Aethylalkohol sehr schwer, in heissem Ligroin schwer und in Benzol leicht löslich sind. Bei 191—192° schmilzt dieselbe zu einer hellgelben Flüssigkeit zusammen, nachdem sie bei 190° stark zusammengeschrumpft ist.

Die Substanz ist schon in ganz verdünnten Säuren fast farblos löslich; Alkalien scheiden sie aus diesen

Lösungen wieder aus. Eine reducirbare Gruppe scheint nicht vorhanden zu sein, wenigstens zeigt die salzsaure Lösung nach dem Kochen mit Zinkstaub noch genau dieselben Reaktionen, wie die ursprüngliche salzsaure Lösung. Setzt man nämlich zur salzsauren Lösung einen Tropfen Natriumnitritlösung, so tritt sofort eine orangerote Färbung auf; setzt man nunmehr Natronhydrat hinzu, so färbt sich die Lösung zunächst tiefgrün, dann scheiden sich grüne Flocken ab, welche sich aber innerhalb weniger Augenblicke gelb färben. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Eisenchlorid in der Kälte schwach und beim Erwärmen stärker orangerot.

Analyse:

I. 0,1002 g Substanz: 0,2936 g CO_2, 0,0764 g H_2O.
II. 0,0762 g Substanz: 8 ccm N bei 20 ° und 733,5 mm.

Gefunden: C 79,91, H 8,47, N 11,58.

Sauerstoff enthielt die Verbindung also nicht. Aus den Analysenresultaten berechnet sich die Formel $C_8H_{10}N$ mit:

C 80,00; H 8,34; N 11,66.

Die nach der *Beckmann*'schen Gefrierpunktsmethode ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung gab das Molekulargewicht zu 225,1 an, die oben angegebene Formel muss also verdoppelt werden und lautet $C_{16}H_{20}N_2$.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

12,35 g Benzol. K = 49.

0,1203 g Substanz gaben eine Erniedrigung v. 0,212°;

M = 225,1.

Weitere Concentrationen konnten nicht ausgeführt werden, da die Substanz in stärkerer Concentration beim Abkühlen auskrystallisirte.

Substanz IV.

Das Rohprodukt wog 0,5 g. Zur Reinigung wurde es in sehr wenig Benzol gelöst und die filtrirte Lösung mit wenig Petroläther versetzt. Die sich ausscheidenden grünen Blättchen wurden abgesaugt und auf Thon getrocknet. Sie schmolzen constant bei 85° und erwiesen sich als vollständig identisch mit p-Nitrosodimethylanilin.

Resultat: Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd entstehen die folgenden Körper:

1. p-Nitrodimethylanilin (ca. 55 %);
2. o-Nitrodimethylanilin (ca. 55 %);
3. p-Nitrosodimethylanilin (ca. 1 %);
4. Tetramethylbenzidin (unter 1 %).

Dimethylanilinoxyd und schweflige Säure.

Aus 50 g salzsaurem Dimethylanilinoxyd wurde mittelst Silberoxyd die freie Base dargestellt und das gereinigte Oxyd (42 g) in 300 g Wasser aufgenommen. Die Lösung wurde auf 0° abgekühlt und mit schwefliger Säure gesättigt. Sofort schied sich ein grünliches Oel aus, welches intensiv nach Dimethylanilin roch. Das ausgeschiedene Oel löste sich bald wieder auf und zum Schluss bildete das Reaktionsgemisch eine klare, tief olivgrüne Lösung, welche nach zweitägigem Stehen in einem gut verkorkten Kolben eine rein grüne Farbe annahm.

Nach 48 Stunden wurden dem Reaktionsgemisch 20 ccm doppelt normaler Schwefelsäure hinzugefügt und dasselbe unter Kohlensäuredurchleitung so lange destillirt, bis der SO_2-Geruch vollkommen verschwunden war. Das Destillat wurde aufbewahrt [Destillat I]. Die von schwef-

liger Säure befreite grünbraune Lösung wurde mit Baryumhydratlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei sich die Lösung unter Abscheidung von Baryumsulfat zunächst rein grün und dann unter Abscheidung von Dimethylanilin braungelb färbte. Nunmehr wurde Dampf durch die Lösung getrieben. Das Destillat ging, abgesehen von gelbem Oel (Dimethylanilin), vollkommen farblos über, färbte sich aber nach kurzem Stehen rosa. Da eine Probe sich ausserdem auf Zusatz von Eisenchlorid violettrot färbte, wodurch man auf die Gegenwart eines zweiten Körpers schliessen musste, so wurde destillirt, bis die erwähnte Farbreaktion nicht mehr eintrat [Destillat II]. Der Destillationsrückstand wurde durch gewöhnliche Faltenfilter filtrirt und das zurückbleibende Baryumsalz dreimal mit Wasser ausgekocht, worauf beim nochmaligen Auskochen im Filtrate keine organische Substanz mehr nachzuweisen war. In die vereinigten Filtrate wurde Kohlensäure in der Siedehitze eingeleitet, um das überschüssige Baryumhydrat zu entfernen. Von ausgeschiedenem Baryumcarbonat wurde abfiltrirt, das Filtrat zunächst durch Destillation auf 200 ccm eingeengt — wobei mit dem Dampf nichts Flüchtiges überging — und schliesslich auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockene eingedunstet. Die hinterbleibenden Baryumsalze wurden im Trockenschrank bei 135—140° zur Gewichtsconstanz getrocknet, worauf sie ein graues Pulver darstellten, welches 50 g wog.

Die erhaltenen Baryumsalze wurden zunächst zweimal mit Alkohol ausgekocht, wobei der grösste Teil in Lösung ging. Als sehr schwer löslich blieben 15 g zurück [Substanz I] und die alkoholische Lösung lieferte beim Eindunsten einen Rückstand von 35 g [Substanz II].

Dimethylanilin.

Das Destillat I roch nach dem Alkalisiren schwach nach Dimethylanilin und beim Ausäthern gingen 2 g desselben in den Aether über. Die Identität wurde durch Ueberführung in das Jodmethylat (Dissociationspunkt 228 °) festgestellt.

Das Destillat II enthielt ebenfalls zur Hauptsache Dimethylanilin. Es wurde ausgeäthert, der Aether mehrmals mit verdünnter Natronlauge (Lauge A) durchschüttelt, dann gewaschen und nach dem Trocknen über Natriumsulfat unter Benutzung einer Colonne eingeengt. Es wurden 7,2 g Dimethylanilin erhalten. Die Identität wurde wiederum durch Darstellung des Jodmethylats festgestellt.

Die Lauge A wurde mit Aether gewaschen, dann mit Salzsäure angesäuert (Aether nahm aus der sauren Lösung nichts auf) und die Säure durch Zusatz von Natriumbicarbonat abgestumpft. Die Lösung trübte sich hierbei und Aether nahm 0,25 g eines in schönen, flachen Prismen krystallisirenden Körpers auf, der sich identisch erwies mit

Dimethyl-o-amidophenol.

Durch langsames Verdunsten aus Petroläther ausgeschieden, erhält man das Dimethyl-o-amidophenol in farblosen, compacten, glasglänzenden Prismen, welche bei 44,5—45 ° schmelzen. Alle organischen Solventien, auch Petroläther, nehmen die Substanz leicht auf. Im Wasser ist die Verbindung wenig löslich. Mineralsäure und Alkalien lösen sie aber spielend auf und aus diesen Lösungen wird sie durch Ammoniak resp. Essigsäure wieder ausgefällt. Die Flüchtigkeit mit Wasserdampf geht aus der Darstellungsweise hervor. Letztere Eigenschaft eignet

sich auch zur Reinigung, besonders wenn grössere Mengen der Substanz zur Verfügung stehen. Für Vergleichungszwecke wurde das Dimethyl-o-amidophenol nach der Vorschrift von *P. Griess*[1]) durch Methylirung von o-Amidophenol dargestellt. Ein Vergleich der beiden Präparate ergab völlige Identität. Beide besassen dasselbe Aussehen und dieselben Löslichkeitsverhältnisse. Ein eigenartiger, sehr penetranter Theergeruch war beiden Präparaten gemein, ebenso die leichte Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Im Wasser gelöst, resp. suspendirt, färbten sie sich durch Eisenchlorid rot; beim Kochen nahm die Farbe einen schmutzigen Ton an und es schieden sich dunkle Flocken ab. In Acetonlösung ist die Färbung noch intensiver, doch muss man einen Ueberschuss des Reagens vermeiden, da sonst Umschlag in Braun eintritt. In saurer Lösung tritt die Rotfärbung erst beim schwachen Erwärmen auf.

Analyse:

I. 0,1559 g Substanz: 0,3997 g CO_2, 0,1145 g H_2O.
II. 0,1753 g Substanz: 17 ccm N (20,50°, 712 mm).

$C_8H_{11}NO$. Ber.: 70,07 C, 8,03 H, 10,22 N.
Gef.: 69,92 „ 8,16 „ 10,35 „

Substanz I.

Dieselbe wurde in Wasser gelöst und die Lösung filtrirt, wobei nur sehr wenig Ungelöstes zurückblieb. Das grünlich-braune Filtrat wurde mit 2,74 g concentrirter Schwefelsäure, gelöst in 30 ccm Wasser, in der Siedehitze versetzt, das sich abscheidende Baryumsulfat heiss abfiltrirt und gut mit heissem Wasser ausgewaschen.

[1]) Berl. Ber. **13**, 249.

Das Filtrat, welches sich an der Luft schwach bläulich färbte, wurde zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Alkohol übergossen und aufgekocht. Die ungelösten weissen Blättchen wurden abgesogen und mit Alkohol gewaschen. Sie wogen nach dem Trocknen 5,2 g [Substanz I A]. Beim Eindunsten wurden weitere 3,2 g der Substanz I A erhalten. Zuletzt blieb ein zähflüssiger Syrup (Gewicht 2,5 g) zurück, in welchem sich feine Nädelchen ausschieden. Eine Probe derselben, auf Thon gebracht und vorsichtig mit Alkohol gewaschen, schmolz bei 229 °, nachdem sie schon einige Grade vorher gesintert war. Sie erwies sich identisch mit der später zu beschreibenden und in grösserer Menge aus Substanz II isolirten Substanz II B. Der Syrup bestand somit aus einem Gemisch der Substanzen I A und II B.

Dimethylanilinparasulfonsäure.

Die Substanz I A bestand aus fast reiner Dimethylanilin-p-sulfonsäure. Sie wurde zur Ueberführung in analysenfähigen Zustand aus wenig siedendem Wasser umkrystallisirt, wobei sie sich in weissen, atlasglänzenden, krystallwasserhaltigen, triklinen Blättchen ausschied, welche, in ein Bad von 175 ° getaucht, unter starkem Aufschäumen bei 270—271 ° schmolzen. In kaltem Wasser ist die Substanz ziemlich schwer, in heissem leicht löslich; in Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln aber fast unlöslich. Eisessig löst die Substanz mit Leichtigkeit, Aether fällt sie aus dieser Lösung wieder aus. In Säuren und Alkalien ist sie leicht löslich. Beim Glühen auf Platin schmilzt die Verbindung zunächst unter Zersetzung, dann bläht sie sich unter Verkohlung stark auf.

In der wässerigen Lösung erzeugte Eisenchlorid keine Färbung. Setzte man Natriumnitrit zur salzsauren Lösung, so färbte sich die Lösung gelb und gelbe Nädelchen schieden sich aus (p-Nitrodimethylanilin[1]). Die mit Natriumacetat versetzte Lösung färbte sich auf Zusatz von p-Nitrodiazobenzolnitrat sofort bordeauxrot; liess man das Natriumacetat fort, so trat die Färbung erst nach längerem Stehen ein. Wendet man statt p-Nitrodiazobenzolnitrat Diazobenzolchlorid an, so findet keine sichtbare Einwirkung statt.

Dass Dimethylanilin-p-sulfonsäure vorlag, ging aus der Entstehungsweise, den Analysen, wie aus den Eigenschaften hervor, doch stimmten letztere nicht vollständig mit den Literaturangaben überein. *Michaelis-Godchaux*[2]) und *de Brerton Evans*[3]) geben den Schmelzpunkt 257 bis 258° an, Evans beschreibt die Säure überdies als unlöslich in Wasser. Es war daher von grosser Wichtigkeit, die erhaltene Säure mit einem auf anderem Wege dargestellten Präparat zu vergleichen. Herr Professor *Armstrong* hatte die grosse Güte, dimethylanilin-p-sulfonsaures Natrium zur Verfügung zu stellen. Die hieraus dargestellte reine Säure erwies sich dann auch in allen Eigenschaften als vollkommen identisch mit der oben beschriebenen Säure. Auch in krystallographischer Hinsicht war kein Unterschied zwischen den beiden Präparaten nachweisbar, wie Herr Professor *Grubenmann* freundlichst festgestellt hat.

Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält in luft-

---

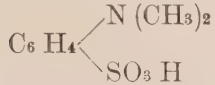
[1]) *W. Michler* u. *W. Walder*. Berl. Ber. **14**, 2176.

[2]) Berl. Ber. **27**, 556.

[3]) *Clare de Brerton Evans*, Studies on the chemisty of Nitrogen, London 1897, p. 12.

trockenem Zustand 1 Molekül Krystallwasser. Zur Krystallwasserbestimmung erhitzt man die gepulverte und lufttrockene Substanz auf 135°.

0,3721 g Subanz: 0,0313 g Verlust bei 135°.



+ H_2O. Ber.: 8,21 H_2O.

Gef.: 8,41 H_2O.

I. 0,2167 g der auf 135° bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz gaben 0,2541 g $BaSO_4$.

II. 0,1436 derselben Substanz gaben 8,8 ccm N (727 mm, 17°).

$C_8H_{11}NSO_3$. Ber.: 15,92 S, 6,92 N.

Gef.: 16,07 S, 6,83 N.

Substanz II.

Die Substanz II wurde wegen ihrer leichten Löslichkeit in wenig Wasser aufgenommen und nach Entfernung geringer Mengen eines tiefbraunen Zersetzungsproduktes mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass diese eben vorwaltete. Nach Entfernung des Baryumsulfats wurde das Filtrat auf dem Wasserbade eingedunstet und der Rückstand in Alkohol — worin er leicht löslich — aufgenommen. Durch Eindampfen und Stehenlassen wurde die Substanz fraktionirt ausgefällt und die einzelnen Fraktionen für sich zur Constanz krystallisirt; sie zeigten aber durchweg denselben Schmelzpunkt von 229—230° [Substanz II B]. Die letzten Mutterlaugen gaben im Wasser gelöst auf Zusatz von Eisenchlorid sofort eine blauviolette Färbung; beim Kochen trat aber kein Chinongeruch auf. In der Vermutung, dass ein Amidophenol zugegen sei, wurde die Mutterlauge im Wasser aufgenommen, sauer

und alkalisch ausgeäthert, dann wieder angesäuert und nach Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat nochmals mit Aether extrahirt. Da keiner dieser Aether etwas aufnahm, die ausgeätherte Lösung mit Eisenchlorid aber immer noch eine intensive Blaufärbung lieferte, so erschien es wahrscheinlich, dass eine Amidophenolsulfonsäure in geringer Menge zugegen war. Wegen der geringen Substanzmenge konnte aber auf eine nähere Untersuchung nicht eingegangen werden.

Dimethylanilin-o-sulfonsäure.

Die Substanz II B stellte reine Dimethylanilin-o-sulfonsäure dar. Aus concentrirter wässeriger Lösung umkrystallisirt, wurde sie in krystallwasserhaltigen, glasglänzenden, flachen Nadeln erhalten. Erhitzt man die Säure von 175° an, so sintert sie bei 226° und schmilzt trüb bei 229°; erst bei 230° wird der Schmelzfluss klar. Eine sichtbare Zersetzung findet beim Schmelzen nicht statt. In kaltem und heissem Wasser ist die Säure leicht löslich, ebenso in Alkohol. p-Nitrodiazobenzolnitrat und Natriumacetat erzeugen in der wässerigen Lösung eine ziemlich schwache orangebraune Färbung und nach wenigen Minuten tritt Trübung ein. Aus Wasser krystallisirt, enthält die Orthosäure ebenfalls 1 Molekül Krystallwasser.

Analyse:

0,8121 g Substanz verloren beim Erhitzen auf 135° 0,0686 g H_2O.

$C_8H_{11}NSO_3 H_2O$ Ber.: 8,21 H_2O.

Gef.: 8,44 H_2O.

I. 0,1314 g entwässerter Substanz: 8,1 ccm N (18°, 732 mm).

II. 0,2779 g entwässerter Substanz: 0,3233 g Ba S O_4.

$C_8 H_{11} N S O_3$. Ber.: 6,92 N, 15,92 S.

Gef.: 6,86 N, 16,00 S.

Obgleich der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure nicht mit der Literaturangabe [1]) (225 °) übereinstimmte, so war dieselbe doch unzweifelhaft als Dimethyl-o-sulfonsäure anzusprechen, da die Metasäure (die einzig übrigbleibende Möglichkeit) erst bei 294 ° sehr unscharf (Literaturangabe [1]): circa 270 °) schmilzt. Ein Vergleich mit der aus dem Natriumsalz der Dimethylanilin-o-sulfonsäure, welches Herr Prof. *Armstrong* ebenfalls freundlichst zur Verfügung stellte, dargestellten Säure zeigte auch hier eine vollkommene Uebereinstimmung in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und krystallographische Eigenschaften. Den letzteren Vergleich hat Herr Prof. *Grubenmann* gütigst ausgeführt. Er hat den Angaben von *Evans* nur hinzuzufügen, dass die Auslöschungsschiefe auf (010) 20,5 ° beträgt.

Resultat: Bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf eine auf 0 ° gehaltene wässerige Lösung von Dimethylanilinoxyd wurden erhalten:

1. Dimethylanilin (etwa 22 %);
2. Dimethylanilin-o-sulfonsäure (etwa 60 %);
3. Dimethylanilin-p-sulfonsäure (etwa 20 %);
4. Dimethylamido-o-phenol (etwa 0,6 %);
5. Dimethylamido-o-phenolsulfonsäure (?).

Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl.

5 g Dimethylanilinoxydchlorhydrat wurden mittelst Silberoxyd in die freie Base übergeführt. Nach dem Ein-

[1]) *de Brerton Evans*, Studies on the chemistry of Nitrogen, London 1897, S. 38.

dunsten der Lösung wurde der syrupöse Rückstand durch Aufnehmen in Alkohol und Aether von beigemengtem Silberoxyd befreit und dann mit 5 g Jodmethyl versetzt, ohne das Lösungsmittel zu entfernen. Die zunächst hellgelbe Mischung färbte sich nach 30 Minuten rotbraun und erstarrte nach mehreren Stunden zu einem Brei von weissen Blättchen, welche von einer rotbraunen Flüssigkeit durchsetzt waren.

Nach 36 stündigem Stehen wurden die Blättchen abgesaugt und mit Alkohol gewaschen [Substanz A]. Die Mutterlauge wurde mit mehr Aether versetzt, worauf sich weitere Mengen der Substanz A, jedoch vermischt mit einer zweiten, in braunen, flachen Prismen krystallisirenden Substanz, ausschieden [Substanz B].

Substanz A.

Das Rohprodukt wog 1,9 g. Im Schmelzpunktröhrchen erhitzt, zersetzte es sich unter Aufschäumen bei 181 °. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt mit Chloroform ausgekocht und dann aus wenig Alkohol umkrystallisirt. Der reine Körper krystallisirte aus Alkohol in schneeweissen, atlasglänzenden Blättchen. Der Dissociationspunkt lag bei 226—227 °. In seinem Aussehen, wie im Verhalten gegen Lösungsmittel, erwies er sich als vollkommen identisch mit Dimethylanilinjodmethylat.

Analyse:

I. 0,1370 g Substanz: 0,1218 g Ag J.
II. 0,1056 g Substanz: 0,0938 g Ag J.

$C_9 H_{14} N J$ Ber.: J = 48,24.
Gef.: J = 48,02; 47,99.

Substanz B.

Zur Trennung der beiden Körper wurde das Gemisch (0,8 g) zunächst mit Chloroform ausgezogen, wobei das Dimethylanilinjodmethylat (0,6 g) ungelöst zurückblieb. Durch langsames Verdunsten der Chloroformlösung wurde die zweite Substanz in stark glänzenden, braunroten, sehr flachen Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 100°, circa 1° höher trat unter Aufschäumen eine starke Zersetzung ein und im Röhrchen hinterblieb eine schwarzgrüne Schmelze. Die Substanz ist in Alkohol und Chloroform sehr leicht löslich; schwer in Benzol und unlöslich in Petroläther. In Natronlauge löst sie sich leicht und vollkommen farblos auf. Kocht man die alkalische Lösung, so tritt kein Dimethylanilingeruch auf, wohl aber sofort nach Zusatz von wenig Zinkstaub.

Diese Reaktionen, sowie die sonstigen Eigenschaften, deuteten darauf hin, dass der Körper ein Perjodid des Dimethylanilinoxyds sei und in besserer Ausbeute aus Dimethylanilinoxyd und Jod erhalten werden müsste. In der That liess sich der Körper auf diesem Wege in sehr guter Ausbeute darstellen und erwies sich als vollkommen identisch mit der aus dem Oxyd mittelst Jodmethyl erhaltenen Substanz. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist nach den beim Dimethylanilinoxydperjodid aufgeführten Analysen

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 & N & (CH_3)_2 \\ & \| & \\ & O & \end{matrix}\right]_2 J_3.$$

Nachdem die Substanzen A und B ausgefällt worden waren, wurde die alkoholisch-ätherische Mutterlauge auf dem Wasserbade eingeengt, wobei ein äusserst intensiv

nach Formaldehyd riechender Rückstand hinterblieb. Derselbe wurde mit wenig Wasser übergossen und mit Aether extrahirt.

Die ätherische Schicht enthielt Dimethylanilin, welches vermittelst seiner Reaktionen, sowie durch Ueberführung in das Jodmethylat (Schmelzpunkt 228 °) charakterisirt wurde. Aus der wässerigen Schicht hingegen wurde das Formaldehyd durch Zusatz von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin als p-Nitrophenylhydrazon abgeschieden. Einmal aus Benzol umkrystallisirt, wurde das Hydrazon in glänzenden gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181 ° erhalten, welche sich in Natronlauge mit roter Farbe auflösten. Beim Erwärmen wurde die Farbe besonders intensiv. Das erhaltene p-Nitrophenylhydrazon entsprach in seinem Verhalten vollkommen der von *Bamberger* [1]) gegebenen Beschreibung dieses Körpers.

Die Bildung des Formaldehyds lässt sich besonders gut nachweisen, wenn man Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl in Abwesenheit eines Lösungsmittels zusammenbringt. Die Reaktion geht viel schneller und unter Selbsterwärmung vor sich, so dass Einstellen in kaltes Wasser nötig wird. Zunächst löst sich das Oxyd im Jodmethyl auf, nach einigen Augenblicken bräunt sich aber schon die Lösung, indem gleichzeitig Trübung eintritt. Das Reaktionsgemisch trennt sich dann auch bald in zwei Schichten, indem sich zugleich ein äusserst intensiver Formaldehydgeruch bemerkbar macht. Die Reaktionsprodukte sind dieselben wie bei Anwendung eines Lösungsmittels, weswegen die weitere Aufarbeitung in der schon beschriebenen Weise durchgeführt wird.

[1]) Berl. Berichte **32**, 1807.

Um eine Erklärung für das Auftreten des freien Jods geben zu können, wurden aus folgendem Gesichtspunkte die unten beschriebenen Reaktionen ausgeführt. Die Reaktionen zwischen Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl besteht wahrscheinlich in der ersten Phase aus einer Zusammenlagerung der beiden Componenten. Ein solches Additionsprodukt hat aber auf keinem Wege isolirt werden können, sondern es zerfällt fast momentan in Formaldelyd und jodwasserstoffsaures Dimethylanilin. Ist diese Annahme richtig, so erfordert das Auftreten von freiem Jod, dass Dimethylanilinoxyd jodwasserstoffsaures Dimethylanilin, beziehungsweise Jodwasserstoffsäure unter Jodabscheidung zersetzen muss. Wie die untenstehenden Versuche zeigen, ist Dimethylanilinoxyd in der That hierzu befähigt, wodurch obige Reaktionserklärung an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

1. Gasförmige Jodwasserstoffsäure wurde bereitet durch vorsichtiges Auftropfen einer concentrirten wässerigen Jodwasserstoffsäure auf Phosphorpentoxyd und das Gas über Dimethylanilin geleitet, wobei sich ein Krystallbrei des jodwasserstoffsauren Salzes bildete. Auf Thon vom Dimethylanilin befreit und mit Krystallen des Dimethylanilinoxydes verrieben, trat nach wenigen Sekunden Braunfärbung ein und beim Stehen schieden sich Krystalle des Dimethylanilinoxyd-Sesquijodides aus. Letzteres konnte leicht isolirt und identificirt werden.

Löst man die Reaktionsprodukte in Alkohol, so ververlangsamt sich die Reaktion, indem erst nach 10 Minuten eine schwache Färbung eintritt. Dieses entspricht auch vollkommen den Beobachtungen, welche bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilinoxyd in alkoholischer Lösung gemacht wurden.

2. Löst man Dimethylanilinoxyd in Chloroform und leitet Jodwasserstoffgas ein, so färbt sich die Lösung braun, indem zugleich eine Trübung (Wasserausscheidung) eintritt. Setzt man nunmehr Aether hinzu, so fällt ein braunes Oel aus, welches beim Reiben zum grossen Teil erstarrt. Auf Thon ausgepresst, erhält man Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid von bekanntem Aussehen und bekannten Eigenschaften.

Resultat: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylanilinoxyd werden gebildet:

1. Dimethylanilin und sein Jodhydrat;
2. Trimethylphenylammoniumjodid;
3. Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid;
4. Formaldehyd.

Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid.

0,5 g krystallisirtes Dimethylanilinoxyd wurden in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit einer Auflösung von 0,8 g Jod in 100 ccm natriumtrockenen Aether versetzt.

Nach 48 Stunden hatten sich am Boden prächtige, bis 5 cm lange, übereinandergeschichtete, schief abgeschnittene, durchsichtige, im durchfallenden Licht granatrote, an Kaliumpermanganat-Krystalle erinnernde Prismen, mit stahlblauem, metallischem Oberflächenschimmer, abgeschieden. Zerrieben stellten dieselben ein rotbraunes Pulver dar.

In kaltem Alkohol ist das Perjodid ziemlich leicht, in heissem hingegen sehr leicht löslich. In Chloroform und Aceton ist es sehr leicht, in Benzol schwer und in Petroläther und Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt hängt sehr von der Erhitzungsart ab; im allgemeinen

liegt er zwischen 99 und 101,5°. 1—2° oberhalb des Schmelzpunktes findet ein lebhaftes Aufschäumen statt.

Das Perjodid ist nicht haltbar. Schon nach 24 Stunden hatte der Schmelzpunkt um 3° abgenommen und nach 5 Tagen lag derselbe um 7° niedriger. Nach 8—10 Tagen waren die in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrten Krystalle zu einem schwarzen, zähen Syrup zusammengelaufen.

In Natronlauge ist das Perjodid leicht und vollkommen farblos löslich. Kocht man die Lösung, so tritt kein Dimethylanilingeruch auf, wohl aber sofort nach Zusatz von wenig Zinkstaub. Dieselbe Eigenschaft besitzt auch das Dimethylanilinoxyd.

Zur Analyse wurden die Krystalle abgesogen und mit trockenem Aether abgespült. Nach dem Zerreiben wurden sie eine halbe Stunde in einem evacuirten Exsiccator gelassen und dann sofort zur Analyse verwendet. Im folgenden sind die Analysenresultate zweier Präparate gegeben.

I. *a)* 0,2091 g Subst.: 0,2240 g Ag J.
b) 0,1161 g Subst.: 0,1240 g Ag J.
c) 0,1570 g Subst.: 0,1674 g CO_2; 0,0535 g H_2O.

II. *d)* 0,2312 g Subst.: 0,2484 g Ag J.
e) 0,2824 g Subst.: 11,1 ccm N (18°, 725 mm).
f) 0,1740 g Subst.: 0,1885 g CO_2; 0,0438 g H_2O.

Ber. $[C_6H_5N(CH_3)_2O]_2J_3$: C 29,33, H 3,36; N 4,27; J 58,01.
Gefunden: I. „ 29,6, „ 3,78; — ; „ 57,88.
„ 57,70.
„ II. „ 29,54, „ 3,79; „ 4,30; „ 58,05.

Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd.

Es wurden zwei Versuche ausgeführt, von denen der eine kalt, der andere warm angesetzt wurde.

I. Kalter Versuch.

6 g salzsaures Dimethylanilinoxyd wurden in 20 ccm 5%iger Schwefelsäure gelöst und mit 2,8 g 40%iger Formaldehydlösung stehen gelassen. Kurze Zeit nach dem Vermischen wurde eine Probe entnommen und die folgenden Reaktionen ausgeführt:

1. Mit Eisenchlorid versetzt und mit Soda vorsichtig neutralisirt, trat nach wenigen Augenblicken eine Violettfärbung ein.

2. Mit Kupferacetat und Natriumacetat versetzt, färbte sich die Lösung nach vorherigem Verschwinden der Kupferfarbe in wenigen Augenblicken violettblau.

Zur Vermeidung von Irrtümern wurden das Oxyd und die angewandte Formaldehydlösung für sich denselben Reaktionen unterworfen, irgendwelche Färbung trat aber nicht ein. Ebenso gaben die Endprodukte der Reaktion — Dimethylanilin und Dimethyl-o-amidophenol — keine entsprechenden Färbungen.

Nach sechsstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch, welches immer noch eine sehr intensive Kupferreaktion lieferte, sauer ausgeäthert; der Äther nahm aber nichts auf. Hierauf wurde alkalisirt und ausgeäthert [Äther I]. Die ausgeätherte alkalische Lösung gab noch die Kupferreaktion, sie wurde angesäuert und nach Zusatz von überschüssigem Soda ausgeäthert [Äther II], worauf die wässerige Lösung mit wenig Schwefelsäure versetzt, auf Zusatz von Kupfer- und Natriumacetat keine Grünfärbung mehr lieferte.

Dimethylanilin.

Aether I liefert beim Einengen 3,9 g eines stark nach Dimethylanilin riechenden Oeles. Die Identität mit Dimethylanilin wurde festgestellt durch die Eigenschaften und durch Ueberführung in das Jodmethylat (Dissociationspunkt 228 °).

Dimethyl-o-amidophenol.

Aether II hinterliess 0,3 g eines rotvioletten Oeles, welches mit Dampf behandelt wurde. Der Dampf nahm ein farbloses Oel mit über, welches im Kühler zu einer weissen Masse erstarrte. Das Destillat gab mit Eisenchlorid versetzt eine intensive Rotfärbung. Das Destillat wurde ausgeäthert und der getrocknete Aether unter Benutzung einer Hempelschen Colonne eingeengt. Es wurden 0,15 g einer in weissen, dicken Prismen krystallisirenden Substanz erhalten, welche alle Eigenschaften des Dimethyl-o-amidophenols besass.

Sie besass den charakteristischen theerartigen Geruch, wie die leichte Löslichkeit in allen organischen Solventien. Ihr Schmelzpunkt lag bei 44°. Sie war mit Dampf flüchtig und gab weiterhin mit Eisenchlorid eine intensive Rotfärbung. Der Kolbenrückstand der Wasserdestillation gab mit Kupferacetat nur noch eine sehr schwache Farbreaktion, der Träger dieser Reaktion schien somit während der Dampfbehandlung grösstenteils zerstört worden zu sein.

II. Warmer Versuch.

Ein Gemisch von 6 g salzsaurem Dimethylanilinoxyd, 20 ccm 5 %iger Schwefelsäure und 2,8 g 40 %iger Formaldehydlösung wurde 24 Stunden auf dem Dampfbad

erwärmt. Schon nach kurzem Stehen nahm es eine violette Färbung an, während eine Probe die unter I beschriebene Kupferfärbung zeigte.

Das tiefviolette Reaktionsgemisch wurde beim Alkalisiren blau und der Aether nahm eine rotviolette Färbung an [Aether I]. Beim Ansäuern wurde die Lösung wieder rot, um auf Zusatz von überschüssiger Soda nochmals in Blau überzugehen; ausgeäthert [Aether II].

Dimethylanilin.

Aether I lieferte 3,8 g violettblau gefärbtes Oel. Um den Gehalt an Dimethylanilin zu bestimmen, wurde es mit Dampf behandelt. Mittelst Aether konnten dem Destillat 2,75 g Dimethylanilin entzogen werden.

In dem Kolben war eine klebrige Masse zurückgeblieben, welche p-Tetramethyldiamidodiphenylmethan (Dimethylanilin und Formaldehyd geben unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen diesen Körper) zu enthalten schien; die Isolirung konnte aber wegen Substanzmangels nicht durchgeführt werden.

Dimethyl-o-amidophenol.

Aether II lieferte einen 0,35 g wiegenden Rückstand, der rotviolett gefärbt war und teilweise fest wurde. Eine Probe in Wasser gelöst und mit Kupferacetat versetzt, gab zunächst eine tiefgrüne und dann eine blauviolette Färbung. Da wiederum Dimethyl-o-amidophenol zugegen war, so wurde dieses durch Wasserdampf entfernt. Aus dem Destillat wurden 0,2 g Dimethyl-o-amidophenol erhalten. Wie bei dem vorigen Versuch, so lieferte auch diesmal der Kolbenrückstand eine bedeutend schwächere Kupferfärbung als vor der Destillation und beim vollständigen Eindunsten auf dem Wasserbade verschwand

diese Reaktionserscheinung vollkommen, indem nur wenig eines schwarzbraunen Harzes zurückblieb.

Resultat: Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Dimethylanilinoxyd werden gebildet: Dimethylanilin und Dimethyl-o-amidophenol. Gleichzeitig erscheint es wahrscheinlich, dass vor der Reduktion des Oxydes eine Anlagerung von Formaldehyd an dasselbe stattfindet.

Anhang.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Dimethylanilinoxyd wurde neben p-Nitrodimethylanilin und anderen Produkten eine zweite Nitroverbindung isolirt, welche, wie die Analyse bewies, dem p-Nitrodimethylanilin isomer war. Es lag die Vermutung nahe, dass diese Nitroverbindung das damals noch unbekannte o-Nitrodimethylanilin sei, und eine nähere Untersuchung hat diese Annahme auch bestätigt. Da jedoch hierbei Gebiete betreten wurden, die dem eigentlichen Thema fern lagen, so mögen die Resultate [1]) dieser Untersuchungen letzterem in Form eines Anhanges beigefügt werden.

Theoretischer Teil.

Der Constitutionsbeweis des o-Nitrodimethylanilins wurde sowohl auf synthetischem wie auch auf analytischem Wege erbracht: synthetisch, indem ein analoger

[1]) Vergl. Berl. Ber. **32**, 1903.

Körper durch Methylirung von o-Nitranilin dargestellt wurde, und analytisch durch Ueberführung des o-Nitrodimethylanilins in das von *Peter Griess* zuerst dargestellte Dimethyl-o-amidophenol.

Die Methylirung des o-Nitranilins

verlief, wie sich voraussehen liess, in keiner glatten Reaktion, sondern es traten sehr viel Produkte auf, die aber nicht näher untersucht wurden, da es zur Führung des Constitutionsbeweises nur darauf ankam, o-Nitrodimethylanilin aus dem Reaktionsgemisch zu isoliren. Es gelang in der That, eine Nitroverbindung abzuscheiden, welche sämtliche Eigenschaften der aus Dimethylanilinoxyd erhaltenen Verbindung besass und ebenfalls ein bei 173 bis 174° dissociirendes Chlorhydrat lieferte. Durch die Methylirung des o-Nitranilins

war somit bewiesen, dass in der aus Dimethylanilinoxyd erhaltenen Nitroverbindung die Nitrogruppe sich in Orthostellung zur Amidogruppe befindet.

Das oben erwähnte

o-Nitrodimethylanilinchlorhydrat

lässt sich leicht darstellen durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine absolut alkoholisch-ätherische Lösung der Nitroverbindung. In trockenem Zustande bildet es schöne, farblose Krystalle, die einen scharfen Dissociationspunkt besitzen und an der Luft ziemlich beständig sind, beim Lösen in Wasser aber sofort unter Gelbfärbung in Base und freie Säure dissociirt werden.

Zur Ueberführung von o-Nitrodimethylanilin in Dimethyl-o-amidophenol wurde die Nitroverbindung durch Reduction zunächst in

o-Amidodimethylanilin

(= Dimethyl-o-phenylendiamin) verwandelt. Dieses gelingt sehr leicht und in fast quantitativer Ausbeute, wenn man die Reduction mittelst Zinkstaub in Gegenwart von Chlorammonium ausführt. Die dem Reaktionsgemisch nach dem Alkalisiren mittelst eines Dampfstromes entzogene Base stellt ein leicht flüssiges, nicht erstarrendes Oel von eigenartigem Geruche dar, welches sich leicht durch Destillation im Vacuum reinigen lässt. Charakteristisch für die Verbindung sind die Färbungen, welche die wässerigen Lösungen der Base auf Zusatz von Eisenchlorid annehmen.

Benzoyl-o-amidodimethylanilin

wurde durch Benzoylirung der Amidoverbindung dargestellt. Hiebei wurde eine schön krystallisirende Substanz erhalten, welche sich aber wegen ihrer Leichtlöslichkeit nur schwer umkrystallisiren liess.

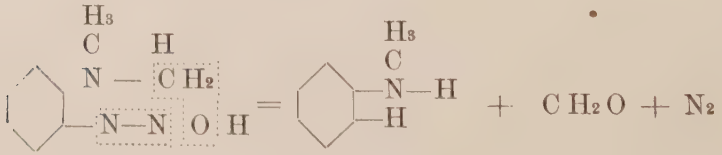
Die Ueberführung von

o-Amidodimethylanilin in Dimethyl-o-amidophenol

durch Einwirkung von salpetriger Säure sollte nach dem bekannten Vorbilde der Ueberführung von Anilin in Phenol unter intermediärer Bildung von o-Diazo-dimethylanilin mit Leichtigkeit vor sich gehen, doch treten in Folge der leichten Oxydirbarkeit der, der Diazogruppe benachbarten, Dimethylamidogruppe Complicationen ein, welche die Ausbeute an Dimethyl-o-amidophenol sehr herabdrücken.

Das so erhaltene Dimethyl-o-amidophenol stellt eine weisse, mit Wasserdampf leicht flüchtige und in allen organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz dar, dessen wässerige Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung annimmt. Verglichen mit dem nach den Angaben von *Peter Griess* durch Methylirung von o-Amidophenol dargestellten Dimethyl-o-amidophenol ergab sich eine völlige Identität der beiden Substanzen, wodurch die Orthostellung der Nitrogruppe im o-Nitrodimethylanilin auch auf analytischem Wege erwiesen war.

Die oben erwähnten Reaktionscomplicationen, welche sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Amidodimethylanilin bemerkbar machen, werden einerseits durch die Bildung von Farbstoffen, anderseits durch intramoleculare Oxydation des zunächst gebildeten o-Diazodimethylanilins hervorgerufen. Die Farbstoffbildung lässt sich dadurch einschränken, dass man das Nitrit auf eine stark schwefelsaure Lösung der Amidoverbindung einwirken lässt, doch kann dieselbe auch hierdurch nicht vollkommen verhindert werden. Die hauptsächliche Ablenkung aus ihrem normalen Verlauf erfährt die Reaktion jedoch durch intramoleculare Oxydation des o-Diazodimethylanilins, indem das Sauerstoffatom der Diazogruppe eine benachbarte Methylgruppe zu Formaldehyd oxydirt. Hiebei zerfällt die Diazogruppe natürlich vollständig unter Entweichen von Stickstoff und Monomethylanilin wird gebildet.



Das Formaldehyd gibt sich schon durch seinen charakteristischen Geruch zu erkennen, seine Gegenwart wurde aber durch Ueberführung u Formaldehyd-p-nitrophenylhydrazon bewiesen. Das Monomethylanilin liess sich ebenfalls aus dem Reaktionsgemisch isoliren und durch Ueberführung in p-Nitrosomethylanilin identificiren.

Neben der soeben beschriebenen intramolekularen Oxydation scheint das o-Diazo-dimethylanilin anderseits auch intramolekular Wasser abzuspalten, wenigstens konnte eine mit Wasserdampf unflüchtige, nicht krystallisirende Base (resp. ein Gemisch mehrerer Basen) isolirt werden, die möglicherweise N-Methylbenzimidazol sein könnte. Ueber die Richtigkeit dieser Annahme können aber erst weitere Untersuchungen Aufschluss geben.

Experimenteller Teil.

Ortho-Nitrodimethylanilin aus Ortho-Nitranilin.

10 g o-Nitranilin wurden mit 20 ccm Methylalkohol und 25 g Jodmethyl in einem Bombenrohr eingeschlossen und sechs Stunden lang auf 130—140 ° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres war in demselben ein sehr starker Druck vorhanden und eine mehrere Minuten anhaltende, lebhafte Gasentwicklung fand statt. Der Rohrinhalt bestand aus zwei Schichten, einer oberen, hellgelben, leichtflüssigen und einer zähflüssigen, tiefbraunen, unteren. Die untere Schicht wurde zusammen mit starker Natronlauge in einen Kolben gebracht und Dampf durchgetrieben. Mit den Wasserdämpfen ging ein gelbrotes Oel mit über, welches vom Wasser teilweise mit gelb-

roter Farbe aufgelöst wurde. Das Destillat roch intensiv nach Methylaminen. Nachdem etwa 400 ccm überdestillirt waren, wurde die Destillation unterbrochen, das Destillat stark mit Salzsäure angesäuert und dreimal ausgeäthert. Dann wurde alkalisirt und erschöpfend ausgeäthert. Dieser alkalische Aether wurde mittelst geglühten Natriumsulfats getrocknet und dann unter Benutzung einer sehr langen Glasperlencolonne eingeengt. Es hinterblieb 1 g eines gelbroten Oeles, welches zur Reinigung in einem Gemisch von wenig absolutem Alkohol und viel natriumtrockenem Aether aufgelöst wurde. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in diese Lösung fiel ein rötlich gefärbtes Chlorhydrat aus, welches zur Reinigung aus Alkohol, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisirt wurde.

Das gereinigte Chlorhydrat krystallisirte in schneeweissen, glänzenden Nadeln, welche alle Eigenschaften des aus Dimethylanilinoxyd, durch Einwirkung von salpetriger Säure, erhaltenen o-Nitrodimethylanilinchlorhydrates zeigten. So lag der Dissociationspunkt der beiden Chlorhydrate, sowie der ihrer Mischung, zwischen 173 und 174°. In den Schmelzröhrchen hinterblieb ein gelbrotes Oel, während sich in den kälteren Teilen wieder festes Chlorhydrat absetzte.

Notiz zur Darstellung von o-Nitrodimethylanilin.

Die Isolirung des o-Nitrodimethylanilins durch Ausäthern aus saurer Lösung nach der auf Seite 59 gegebenen Vorschrift, ist ziemlich umständlich; ist aber eine Notwendigkeit, so lange es sich darum handelt, die o-Nitroverbindung von den stärker basischen Reaktionsprodukten zu trennen. Handelt es sich aber nur darum, o-Nitrodimethylanilin aus dem Oxyd darzustellen, so kann man

einen viel kürzeren Weg einschlagen: Die mit Nitrit versetzte Dimethylanilinoxydlösung wird kurze Zeit kalt stehen gelassen, dann wird das p-Nitrodimethylanilin abgesaugt und das Filtrat nach dem Alkalisiren mit Dampf behandelt, worauf man die o-Nitroverbindung dem Destillat mittelst Aethers entzieht.

o-Nitrodimethylanilinchlorhydrat.

5 g o-Nitrodimethylanilin löst man in 10 ccm absolutem Alkohol auf und fügt 50 ccm natriumtrockenen Aether hinzu. Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas scheidet sich das Chlorhydrat in weissen Nadeln aus. Dasselbe wird abgesaugt, mit Aether-Alkohol nachgewaschen und im Vacuumexsiccator einige Zeit liegen gelassen. Beim Absaugen färbt sich das Salz, in Folge von Dissociation durch Feuchtigkeit, leicht gelb; diese Färbung verschwindet aber wieder beim Liegen über Schwefelsäure. Zur weiteren Reinigung kann man das Salz aus Alkohol, resp. Aether-Alkohol, umkrystallisiren. Sollte das Chlorhydrat etwas rötlich gefärbt sein, so empfiehlt es sich, die alkoholische Lösung mit wenig Tierkohle aufzukochen.

Das o-Nitrodimethylanilinchlorhydrat krystallisirt in schneeweissen, glasglänzenden Nadeln. Es ist nicht hygroskopisch. In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Alkohol; und zwar löste es sich in Folge von Dissociation in allen mit gelber Farbe auf. In verdünnten Säuren dagegen ist es farblos löslich, da diese die Dissociation verhindern. Im Schmelzpunktsrohr erhitzt, dissociirt das Salz bei 173—174°, wenn man in einem Bade von 162° an erwärmt. In den kälteren Teilen des Schmelzrohres setzt sich das feste Chlor-

hydrat wieder ab, während am Boden des Rohres öliges o-Nitrodimethylanilin hinterbleibt.

Analyse:

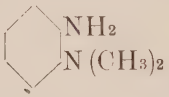
I. 0,1187 g Substanz: 0,0834 g Ag Cl.

II. 0,1187 g Substanz: 0,2054 g CO_2; 0,0621 g H_2C.

$C_8 H_{11} N_2 O_2 Cl$. Ber.: C 47,41; H 5,72; Cl 17,47.

Gef.: C 47,19; H 5,81; Cl 17,37.

Dimethyl-o-phenylendiamin.



10 g o-Nitrodimethylanilin werden zu einer Lösung von 5 g Chlorammon in 100 ccm Wasser hinzugegeben und am Rückflusskühler erhitzt. Nun werden nach und nach 20 g Zinkstaub eingetragen. Während des Eintragens kann die Flamme entfernt werden, da die Reduction unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht. Zum Schluss erhitzt man noch eine halbe Stunde und treibt dann das gebildete o-Amidodimethylanilin mit einem Dampfstrom über. Das Destillat wird dann ausgeäthert und der über Natriumsulfat getrocknete Aether unter Anwendung einer Glasperlencolonne eingeengt. Es hinterblieben 7,8 g eines gelbbraunen, leichtflüssigen Oeles, welches nicht erstarrte. Zur Reinigung wurde es im Vacuum destillirt und zwar ging die Verbindung bei einem Druck von 20—25 mm zwischen 99,5 und 101 ° über.

o-Amidodimethylanilin stellt ein farbloses, leichtflüssiges Oel von brennendem Geschmack und dimethyl-o-toluidinähnlichem Geruch dar, welches sich beim Aufbewahren allmählich etwas dunkler färbt. In Wasser ist es etwas löslich, leicht hingegen in allen organischen Solventien.

Säuren lösen es glatt und farblos auf und Alkalien scheiden es aus den Lösungen wieder aus. Die salzsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelbgrün und dann in alkalisches α-Naphtol eingegossen tiefrot.

Setzt man Eisenchlorid zur wässerigen Lösung, so färbt sich dieselbe zunächst gelbbraun, dann rasch violett und schliesslich intensiv blau, um beim längeren Stehen in Rot überzugehen. Der Umschlag in Rot findet beim Erwärmen momentan statt. Diese charakteristische Farbenscala bleibt aus, wenn das Eisensalz in zu geringer Menge verwendet wird; in solchem Fall ändert sich das sogleich auftretende Gelbbraun auch nach mehrstündigem Stehen nicht. Man bemerkt nur allmähliche Ausscheidung von Ferrihydroxydflocken. Eine alkoholische Lösung der Base wird durch Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Die im Wasser suspendirte Base wird durch Chlorkalk rotbraun, durch Bichromat und Schwefelsäure intensiv bräunlich-grünschwarz gefärbt. Mit Salicylaldehyd erzeugt sie — besonders rasch beim Erwärmen — ein gelbes Condensationsprodukt.

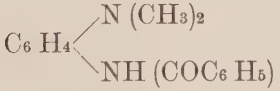
Analyse:

0,1207 g Substanz: 22,1 ccm N (17°, 731 mm).

$C_8H_{12}N_2$. Ber.: 20,58 N.

Gef.: 20,41 N.

Benzoyl-o-amidodimethylanilin.



Entsteht leicht durch Benzoylirung von o-Amidodimethylanilin nach der Schotten-Baumann'schen Methode. Die Benzoylverbindung ist zunächst ölig, erstarrt aber

beim Stehen zu einer weissen krystallinischen Masse, welche im Wasser kaum löslich, in allen organischen Lösungsmitteln hingegen leicht löslich ist. Zur Reinigung wurde die Substanz in verdünntem Methylalkohol gelöst, worauf sie beim Stehen in weissen, glänzenden Nadeln, auskrystallisirte, welche bei 51° schmolzen. Mineralsäuren lösen die Benzoylverbindung mit Leichtigkeit auf.

Analyse:

0,1354 g Substanz: 14,1 ccm N (17,5°, 729,5 mm).
$C_{15}H_{16}N_2O$. Ber.: N 11,66.
Gef.: N 11,62.

Dimethyl-o-phenylendiamin und salpetrige Säure.

3,3 g Dimethyl-o-phenylendiamin wurden in einer Mischung von 15 ccm concentrirter Schwefelsäure und 30 ccm Wasser gelöst und bei einer Temperatur von etwa —3° diazotirt. Die concentrirte schwefelsaure Lösung wurde angewandt, um Umlagerungen und Verharzungen, die in schwach saurer Lösung stattfinden, zu verhindern. Die tiefbraun gefärbte Lösung wurde 15 Minuten stehen gelassen und nach dem Verdünnen auf 300 ccm etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei eine lebhafte Stickstoffentwicklung stattfand. Da das Reaktionsgemisch nach der Zersetzung intensiv nach Formaldehyd roch, wurde die Lösung zum Nachweis des letzteren durch Destillation eingeengt.

Das Destillat wurde zur Abscheidung des Formaldehyds [1]) mit einer Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin versetzt, bis keine weitere Abscheidung von

[1]) Berl. Berichte **32**, 1807.

gelben Nadeln des Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazons stattfand. Das nach viertelstündigem Stehen abgesaugte Hydrazon wog nach dem Trocknen 0,5 g und schmolz bei 179°. Einmal aus siedendem Benzol umkrystallisirt, erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 181—182°. Weiteres Krystallisiren änderte den Schmelzpunkt nicht mehr.

Analyse:

0,1291 g Substanz: 30,7 ccm (N 20°, 716 mm).
$C_7H_7N_3O_2$. Ber.: 25,45 N.
Gef.: 25,48 N.

Der stark saure Kolbenrückstand wurde zunächst ausgeäthert, wobei aber nur eine äusserst geringe Menge eines gelbbraunen Oeles, welches nicht krystallisirte und keine charakteristischen Reaktionen zeigte, isolirt werden konnte. Beim nunmehrigen Alkalisiren schied sich etwas Harz (ca. 0,5 g) ab, welches aber leicht entfernt werden konnte, da es sich beim Ausäthern zusammenballte [Aether I]. Die alkalische Flüssigkeit wurde schliesslich nochmals angesäuert, mit Soda übersättigt und ausgeäthert [Aether II].

Aether I.

Der alkalische Aether lieferte 2,7 g eines dunkel braunschwarzen Oeles, welches mit Wasserdampf behandelt wurde. Das Destillat wurde fraktionirt aufgefangen.

Während die erste Fraktion hauptsächlich Monomethylanilin enthielt, wie später bewiesen werden wird, ging zugleich mit diesem eine andere Base unbekannter Natur mit über, die sich besonders in den folgenden Fraktionen ansammelte. Ihre charakteristische Eigenschaft ist, dass sie auf Zusatz von Eisenchlorid eine tief violettrote Lösung

liefert. Auf eine Untersuchung der Natur dieses Körpers konnte aber wegen Substanz- und Zeitmangels nicht eingegangen werden. Nachdem mit den Wasserdämpfen nichts mehr überging, hinterblieb im Kolben eine erhebliche Menge eines zähflüssigen, in Mineralsäuren leicht löslichen Oeles, welches aber nicht in eine krystallisirbare Form gebracht werden konnte und sich somit einer näheren Untersuchung entzog.

Die erste Fraktion des Destillates wurde ausgeäthert und lieferte 1,15 g eines gelbbraunen Oeles, welches die folgenden Reaktionen zeigte:

1. Die wässerige Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid tiefviolettrot. Beim Kochen trat Chinon auf.

2. Auf Zusatz von Nitrit zur sauren Lösung trat eine tiefrote Färbung (Oxydationserscheinung) und Nitrosamingeruch ein. Die diazotirte Lösung kuppelte scheinbar mit α-Naphtol.

3. Die schwefelsaure Lösung wurde durch Bichromat tiefviolettrot gefärbt.

Zur Ueberführung des Methylanilins in Nitrosomethylanilin wurde die gesamte Oelmenge in verdünnter Schwefelsäure gelöst und mit Nitrit versetzt, bis eine Probe eine verdünnte Jodkaliumstärkelösung blau färbte. Am Ende der Reaktion hatte sich etwas Oel auf der Oberfläche ausgeschieden und Nitrosamingeruch machte sich bemerkbar. Das saure Reaktionsgemisch wurde ausgeäthert [Aether A], hierauf alkalisirt und ausgeäthert, wurde ein tiefviolettroter Aether [Aether B] erhalten.

Aether A wurde eingeengt und das hinterbleibende Nitromethylanilin zur Reinigung mit Dampf übergetrieben. Das mit hellgelber Farbe übergehende Oel wurde dem Destillat durch Aether entzogen. Nach dem Trocknen

und Einengen des Aethers wog dasselbe 0,2 g. Es wurde zur Identification nach der Methode von *Fischer* und *Hepp* [1]) durch Versetzen mit Aether und bei 0 ° mit Salzsäuregas gesättigtem Alkohol, umgelagert in p-Nitrosomethylanilin. Das salzsaure Salz dieser Verbindung schied sich nach einstündigem Stehen in gelben Nädelchen ab. Diese wurden abgesaugt und mit Aether gewaschen. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes wurde durch Ammoniakzusatz die freie Base in tiefgrünen Blättchen ausgefällt. Aus Benzol krystallisirte das p-Nitrosomethylanilin in prachtvollen blauschimmernden Blättchen, die bei 117,5 ° schmolzen und an der Hand eines Typs identificirt wurden.

Aether B gab wenig eines dicken Oeles, welches in Säuren glatt löslich war und mit Eisenchlorid eine intensive violettrote Färbung lieferte. Die Natur des Körpers wurde wegen der geringen Substanzmenge nicht näher untersucht.

Aether II.

Der neutrale Aether II gab nur einen minimalen Rückstand, der mit Eisenchlorid eine rote Färbung lieferte. Derselbe war mit Wasserdampf flüchtig und besass alle Eigenschaften des Dimethyl-o-amidophenols, er stellte somit das bei normalem Reaktionsverlauf zu erwartende Produkt dar.

Das Dimethyl-o-amidophenol kann in grösserer Menge erhalten werden, wenn man bei der Zersetzung des Diazosalzes nur lange genug kocht, um allen Stickstoff auszutreiben. Unter Beobachtung dieser Vorsicht konnten aus

[1]) Berl. Berichte **19**, 2291.

3 g Dimethyl-o-phenylendiamin 0,3 g des Amidophenols erhalten werden.

Resultat: Bei der Zersetzung des diazotirten Dimethyl-o-phenylendiamins erhält man neben dem normalen Reaktionsprodukt — Dimethyl-o-amidophenol — noch grosse Mengen von Monomethylanilin und Formaldehyd. Ausser diesen Körpern wurde noch das Auftreten zweier basischer Substanzen, einer dampfflüchtigen und einer dampfunflüchtigen, beobachtet, deren Natur aber nicht aufgeklärt wurde.

II.
Ueber die Oxydation von Anilin.

Ueber die Oxydation von Anilin.[1]

Theoretischer Teil.

Die Frage nach der Art und Weise, in welcher Anilin von Oxydationsmitteln angegriffen wird, ist stets von bedeutendem Interesse gewesen, da gewisse auf diesem Wege dargestellte Produkte von grossem chemischen und technischen Werte sind. Aus diesem Grunde sind auch verschiedentlich Versuche zur Aufklärung der Anilinoxydation unternommen worden. Die ersten Resultate über derartige Versuche sind von *A. W. Hofmann*[2]) veröffentlicht worden; derselbe gibt aber nur an, dass tiefgreifende Veränderungen stattfinden. Die hierauf folgenden Versuche von *Glaser*[3]) zeigten, dass Anilin in salzsaurer Lösung von Permanganat in Azo- und Azoxybenzol übergeführt wird. *S. Hoogewerf* und *van Dorp*[4]) publicirten dann zwei Arbeiten, in denen sie zeigten, dass beim Kochen mit Permanganat etwa die Hälfte des Anilinstickstoffs als Ammoniak abgespalten

[1]) Vergl. Berl. Ber. **31**, 1522, und **32**, 1675.
[2]) *B. W. Hofmann*, Jahrbücher der Chemie, **1863**, 415.
[3]) *Glaser*, Annalen der Chemie, **142**, 364.
[4]) Berl. Ber. **10**, 1936; **11**, 1202.

wird; ausserdem isolirten sie Azobenzol und Oxalsäure. Im Jahre 1881 studirte *Leeds*[1]) die Einwirkung einer essigsauren Wasserstoffsuperoxydlösung auf Anilin, wobei er aber nur Azobenzol und einen lackartigen Körper erhielt. Die Constitution des letzteren wurde erst 11 Jahre später von *Schunk* und *Marklewski*[2]) aufgeklärt, indem diese Forscher ihm mit Dianilidobenzochinonanilid identificirten. *Prudhomme*[3]) untersuchte zuerst die Einwirkung von neutraler Wasserstoffsuperoxydlösung auf Anilin, wobei er die folgenden Körper nachweisen, resp. isoliren konnte: p-Amidophenol[4]), Azoxybenzol und Nitrobenzol. Gleichzeitig lieferte *Prudhomme* den Beweis, dass sich Azo- und Azoxybenzol unter den bei seinen Versuchen vorherrschenden Reaktionsbedingungen nicht in Nitrobenzol überführen lassen, somit musste letzteres auf direktem Wege aus Anilin entstanden sein. Die Ueberführbarkeit des Anilins in Nitrobenzol wurde fast zur selben Zeit auch von *Bamberger* und *Maimberg*[5]) durch Oxydation mittelst Permanganat bewiesen. Die letzteren Forscher sprachen als Erste die Vermutung aus, dass das Nitrobenzol aus zunächst gebildetem Nitrosobenzol entstanden sei, doch gelang es ihnen nicht, die intermediäre Bildung dieses Körpers nachzuweisen. *Fischer* und *Trost*[6]) haben die Anilinoxydation noch mit Natriumsuperoxyd versucht; sie erhielten je nach den Versuchsbedingungen Nitrobenzol oder Azobenzol und

[1]) Berl. Ber. **14**, 1383.

[2]) Berl. Ber. **25**, 3574.

[3]) Bulletin de la Société Chimique [3], **7**, 621.

[4]) *Prudhomme* hat auf Grund einer Farbreaktion auf die Gegenwart von Amidophenol geschlossen.

[5]) Berl. Berichte **26**, 496.

[6]) Berl. Berichte **26**, 3083.

Dianilidochinonanilid; Anilinschwarz trat unter gewissen Umständen ebenfalls auf. In neuester Zeit ist es noch *H. Caro*[1]) gelungen, bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung eine ausserordentlich reaktionsfähige Substanz zu isoliren, welche sich als Phenylchinondiimid erwiesen hat und die durch Säuren rasch in Emeraldin übergeführt wird.

Wie man sieht, besitzen fast alle auf oxydativem Wege aus Anilin erhaltenen Körper eine complicirte Zusammensetzung, die es nicht erlaubt, ihre Entstehung auf einfache Weise zu formuliren. Dass die Körper in der That keine direkten Oxydationsprodukte darstellen, geht ausserdem deutlich daraus hervor, dass bei der Reduction von Nitrobenzol[2]) zum Anilin, Nitrosobenzol und Phenylhydroxylamin als Zwischenprodukte auftreten:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2$$

und da nach bisherigen Erfahrungen mit Sicherheit angenommen werden kann, dass dieser Process reversibel sein wird, das heisst, dass Phenylhydroxylamin das erste Oxydationsprodukt des Anilins darstellt, so können alle übrigen Oxydationsprodukte nur aus primär gebildetem Phenylhydroxylamin entstanden sein.

Um die Richtigkeit dieser Annahmen zu beweisen, war es daher vor allem nötig, die Reversibilität des obigen Processes zu beweisen, das heisst, die noch fehlenden Glieder der obigen Reihe — Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol — unter den Oxydationsprodukten

---

[1]) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. 68. Versammlung, II. Teil, P. 119.

[2]) *E. Bamberger*, Berl. Berichte **27**, 1550, und *Haber*, Zeitschrift für Electrochemie 1898, Heft 22.

des Anilins aufzufinden. Zu diesem Zweck wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche ausgeführt.

Die erste Schwierigkeit, welche sich der Ausführung dieser Aufgabe entgegenstellte, war die Auffindung eines passenden Oxydationsmittels, denn bei der ausserordentlichen Unbeständigkeit des Phenylhydroxylamins musste darauf Bedacht genommen werden, ein möglichst mässig wirkendes Oxydationsmittel in Anwendung zu bringen. Zunächst wurden daher Versuche mit unterchloriger Säure angestellt, da diese besonders interessante Resultate zu liefern versprach.

Die erforderliche unterchlorige Säure wurde dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Natriumcarbonatlösung, wobei ein Ueberschuss an Chlor vermieden wurde, weswegen die Unterchlorigsäurelösung auch stets einen gewissen Ueberschuss an Natriumcarbonat enthielt. Mit Anilinlösungen zusammengebracht, entstanden, je nachdem, wie viel Moleküle unterchlorige Säure man auf ein Molekül Anilin einwirken liess, in wechselnder Ausbeute, die folgenden Substanzen:

1. Chinonchlorimid,
2. Amidophenol,
3. p-Amidodiphenylamin, eventuell auch die Ortho-Verbindung,
4. Azoxybenzol.

Von diesen Körpern konnten nur 1 und 4 in Substanz isolirt, resp. analysirt werden, während die anderen allein durch ihre Reaktionen nachgewiesen wurden; doch gelang der Nachweis mit solcher Schärfe, dass ein Zweifel an ihrer Bildung unmöglich ist. Wie oben angedeutet, hängt die Bildung dieser Oxydationsprodukte sehr von der Menge der angewandten unterchlorigen

Säure und ihrer Concentration ab, und fernerhin ist zur Isolirung der Körper wegen ihrer colossalen Reaktionsfähigkeit ein äusserst schnelles Arbeiten erforderlich.

Ausser den oben genannten Substanzen wurde noch das Auftreten mehrerer anderer Körper beobachtet, doch entstanden dieselben stets in solch geringer Menge, dass ihre Constitution nicht aufgeklärt werden konnte. Die folgenden Körper mögen jedoch noch mit wenigen Worten erwähnt werden.

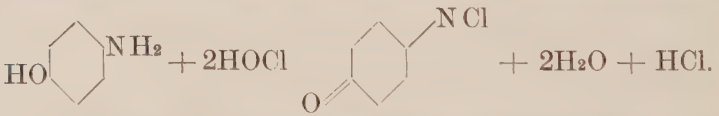
Zur Abscheidung des Chinonchlorimids wurde die filtrirte Reaktionsflüssigkeit ausgeäthert und der Aetherrückstand mit Wasserdampf behandelt. Hierbei entstand aber stets im Destillationskolben eine reichliche Menge eines schwarzen Harzes (vergl. Versuch I. Subst. B), welches nicht mehr in Aether leicht löslich war und in seinem Verhalten an das der Huminsäuren erinnerte. Das Harz war in allen organischen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich; Natronlauge löste es jedoch mit ziemlicher Leichtigkeit auf und Säuren schieden es aus der alkalischen Lösung wieder aus. Wegen der Indifferenz des Körpers war eine eingehendere Untersuchung ausgeschlossen, doch schien derselbe nur durch Zersetzung anderer Substanzen entstanden zu sein.

Neben diesem indifferenten Harz enthielt der Destillationsrückstand einen scheinbar unflüchtigen, resp. schwer flüchtigen Körper vom Schmelzpunkt 183—184° (vergl. Versuch 2, Aether I, B), der chlorhaltig und scheinbar ungesättigt war. Einen Chinon- oder Phenolcharakter besass die Substanz nicht, dafür aber stark saure Eigenschaften; im Uebrigen zeigte dieselbe keine charakteristischen Reaktionen.

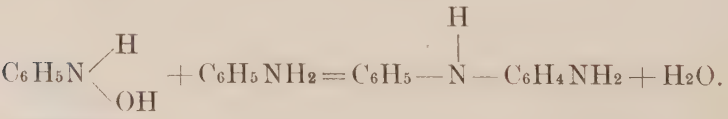
Schliesslich mag noch ein Körper Erwähnung finden, der bei der Wasserdampfdestillation mit dem Azoxybenzol überging (vergl. Versuch I, Substanz C). Er krystallisirte in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 68° und besass anscheinend neutrale Eigenschaften. Die Menge der isolirten Substanz war ebenfalls ausserordentlichgering.

Die Entstehung des Amidophenols, resp. des Chinonchlorimides, scheint die Annahme einer intermediären Bildung von Phenylhydroxylamin zu bestätigen, denn das Phenylhydroxylamin lagert sich ja bekanntlich ausserordentlich leicht in p-Amidophenol um:

Dass das Amidophenol selbst nicht in Substanz isolirt werden konnte, ist hierbei von geringer Wichtigkeit, da dasselbe ja bekanntlich durch unterchlorige Säure in seine Dauerform, das Chinonchlorimid, übergeführt wird.



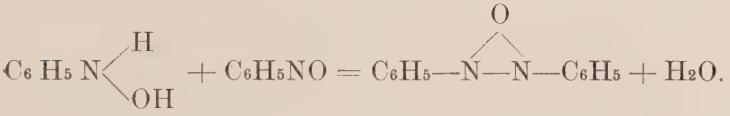
Eine weitere Gewähr für die primäre Bildung des Phenylhydroxylamins liegt in der Entstehung des p-Amidodiphenylamins, da dieses nach Untersuchungen von *Bamberger* und *Lagutt*[1]) durch Condensation von Phenylhydroxylamin und Anilin entsteht.



[1]) *Lagutt*, Dissertation, Basel 1898, und Berl. Ber **31**, 1505.

Neben der Paraverbindung scheint auch o-Amidodiphenylamin gebildet zu werden, da man aus gewissen Reaktionserscheinungen auf die Gegenwart dieses Körpers schliessen kann; doch ist es nicht gelungen, denselben in aller Schärfe nachzuweisen.

Schliesslich deutet auch die Bildung des vierten Produktes des Azoxybenzols auf eine intermediäre Bildung von Phenylhydroxylamin hin, da dieser Körper sehr leicht durch Condensation von Phenylhydroxylamin mit Nitrosobenzol entsteht.



Die Richtigkeit der Annahme, dass die letzten zwei Körper in der formulirten Weise entstanden sind, soll an dieser Stelle nicht weiter diskutirt werden, sondern diese Frage wird erst später wieder berührt werden, nachdem unzweideutige Beweise für die Bildung von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol durch Oxydation von Anilin erbracht worden sind.

Wie aus einer Betrachtung der bei der Oxydation von Anilin auftretenden Substanzen: p-Amidophenol, p-Amidodiphenylamin, Azo- und Azoxybenzol hervorgeht, lagert sich in aller Wahrscheinlichkeit das in primärer Phase gebildete Phenylhydroxylamin schnell um, resp. ist sehr geneigt, sich mit Anilin oder einem der andern Oxydationsprodukte zu condensiren. Der Gedanke trat daher in den Vordergrund, das Anilin in Gegenwart von Körpern zu oxydiren, welche die Fähigkeit besitzen, schneller und leichter als alle anderen Oxydationsprodukte mit dem Phenylhydroxylamin zu reagiren, und

die das Hydroxylamin somit vor weiterer Oxydation schützen würden.

Herr Professor *Bamberger* hatte, wie er auf privatem Wege freundlichst mitteilte, schon früher Versuche dieser Art angestellt, doch sind dieselben immer resultatlos verlaufen, da die gewünschten Condensationen niemals eintraten. Es war aber noch die Möglichkeit vorhanden, dass man durch Anwendung von Formaldehyd (welches noch nicht versucht worden war), wegen dessen grosser Affinität zum Hydroxylamin, im Stande sein würde, das Phenylhydroxylamin in Form des Methylendiphenylhydroxylamins abzuscheiden.

Zu diesem Zwecke wurde eine stark schwefelsaure Lösung des Anilins in Gegenwart von Formaldehyd mit mit einer sehr verdünnten Kaliumpermanganatlösung oxydirt. Die erwartete Abscheidung von Methylendiphenylhydroxylamin trat aber nicht ein, dafür bildete sich jedoch eine reichliche Menge von Nitrosobenzol. Dieses war anscheinend ein sehr merkwürdiges Resultat; dasselbe lässt sich aber wie im Folgenden gezeigt werden wird, auf sehr einfache Weise erklären.

Oxydirt man Anilin, sagen wir der Einfachheit halber wegen zunächst in Abwesenheit von Formaldehyd, so werden, unter der Annahme, dass der Reductionsprocess $R:NO_2 \rightarrow NO \rightarrow NHOH \rightarrow NH_2$ umkehrbar ist, neben einander gebildet: Phenylhydroxylamin, Nitrosobenzol und Nitrobenzol, letztere Verbindung kann aber, da sie nicht mehr fähig ist, in den Reaktionsprocess einzugreifen, im Folgenden ausser acht gelassen werden. Abgesehen von dem Umlagerungsbestreben des Phenylhydroxylamins werden diese ausserordentlich reaktionsfähigen Körper das Bestreben haben, mit einander und

mit dem noch vorhandenen Anilin in Reaktion zu treten, ein Bestreben, welches noch durch den Umstand, dass sie sich in statu nascendi befinden, vergrössert wird. Es resultiren daher nach den folgenden Gleichungen, deren Gültigkeit von *Bamberger* und seinen Schülern bewiesen worden ist.

1. $C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5\overset{\overset{O}{\diagup\ \diagdown}}{N—N}C_6H_5$
   Azoxybenzol.
2. $C_6H_5NO + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N{=}NC_6H_5$
   Azobenzol.
3. $2(C_6H_5NHOH) - 2H_2O = C_6H_5N{=}NC_6H_5$
   Azobenzol.
4. $C_6H_5NHOH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5\overset{\overset{H}{\diagup}}{N}—C_6H_4NH_2$
   p-Amidodiphenylamin.
5. $C_6H_5NHOH = C_6H_4\overset{\overset{NH_2}{\diagup}}{—}OH$
   p-Amidophenol.

Die Mengenverhältnisse, in denen diese Endprodukte auftreten, werden naturgemäss abhängig sein von der Schnelligkeit und Intensität, mit welcher sich die einzelnen Processe abspielen; die letzteren Faktoren bedingen auch, dass Anilin, Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol im Sinne der am leichtesten und am schnellsten verlaufenden Reaktion mit einander in Verbindung treten. Diese Annahme macht es auch sehr erklärlich, warum Azo- und Azoxybenzol unter den Produkten der Anilinoxydation einen so prominenten Platz einnehmen und warum Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol unter ge-

wöhnlichen Umständen nicht unter den Reaktionsprodukten aufzufinden sind.

Durch die Einführung von Formaldehyd wird der Reaktionsprocess aber in eine ganz andere Bahn geleitet, denn dieses wirkt mit solcher Leichtigkeit und Schnelligkeit auf Phenylhydroxylamin ein, dass ein sehr grosser Prozentsatz des letzteren in Methylendiphenylhydroxylamin übergeführt wird. Da jedoch der letztere Körper wie erinnerlich durch Oxydationsmittel sofort zu Nitrosobenzol oxydirt wird, so ist es leicht ersichtlich, warum die Gegenwart von Formaldehyd die Abscheidung einer solch bedeutenden Menge von Nitrosobenzol veranlasst. Dass die Nitrosobenzolbildung ganz allein der Gegenwart des Formaldehyds zu danken ist, erkennt man daran, dass es unmöglich ist, bei Weglassung desselben auch nur eine Spur Nitrosobenzol zu isoliren. Ebenso ist zu beachten, dass es bisher unmöglich gewesen ist, ein anderes Oxydationsmittel, wie zum Beispiel Eisenchlorid oder Kaliumbichromat, für das Permanganat zu substituiren; somit scheint die Intensität der Oxydation die Bildung des einen oder des anderen Körpers sehr zu beeinflussen.

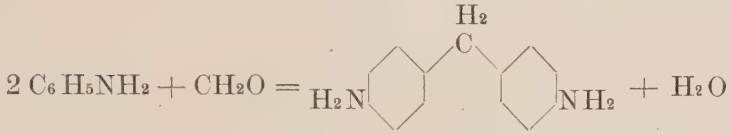
Naturgemäss finden neben diesem Hauptprocess immer noch die gewöhnlichen Condensationsreaktionen statt, demgemäss enthält das Reaktionsgemisch neben Nitrosobenzol und Nitrobenzol noch:

1. Azobenzol.
2. p-Amidodiphenylamin.
3. p-Amidophenol.

Die Bildung dieser Körper ist im Vorhergehenden schon mit der genügenden Ausführlichkeit besprochen

worden, so dass an dieser Stelle nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

Neben den bisher genannten Substanzen konnte noch isolirt werden eine grosse Menge einer vollkommen indifferenten Substanz (siehe Subst. A), die keiner näheren Untersuchung zugänglich war, und p-Diamidodiphenylmethan, welches offenbar aus Anilin durch die Wirkung des Formaldehyds entstanden war:



Um zu zeigen, dass die Abscheidung von Nitrosoverbindungen durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in Gegenwart von Formaldehyd auch bei homologen Anilinen gelingt, wurde p-Toluidin unter denselben Bedingungen, welche bei der Oxydation von Anilin eingehalten wurden, oxydirt; wobei sich Nitrosotoluol ebenfalls ohne Schwierigkeiten abscheiden liess. Die hierbei entstehenden Nebenprodukte wurden nicht näher untersucht, da ihre Isolirung von geringer Wichtigkeit war.

Die Isolirung von Nitrosoverbindungen durch Oxydation von Anilin und seiner Homologen unter den vorerwähnten Bedingungen ist somit ein weiterer indirekter Beweis, dass die Bildung von Phenylhydroxylamin die erste Phase der Anilinoxydation repräsentirt.

H. Caro[1]) lieferte indessen zu derselben Zeit, als diese Oxydationsversuche ausgeführt wurden, einen äusserst eleganten und klaren Beweis dafür, dass Anilin durch Oxydation direkt in Nitroso- und Nitrobenzol übergeführt

[1]) Loc. cit. p. 101, Anm. 1.

werden kann; doch ist auch ihm die Isolirung der intermediären Phase, des Phenylhydroxylamins, nicht gelungen. *H. Caro* gelangte zu diesem schönen Resultat durch Anwendung eines bisher noch unbekannten[1]) Oxydationsmittels, dessen Vorkommen er in gewissen Persulfatsorten des Handels beobachtet hatte. Dieses Oxydans stellt eine Verunreinigung des Persulfats dar; doch ist es dem Entdecker desselben gelungen, eine Methode auszuarbeiten, welche die Darstellung dieses Körpers in beliebiger Menge gestattet. Da dieses Oxydationsmittel in neutraler Lösung angewendet werden kann, so waren grosse Aussichten vorhanden, dass man bei Verwendung desselben im Stande sein würde, die Anilinoxydation auf der Phenylhydroxylaminstufe festzuhalten. Herr Professor *Caro* wurde daher gebeten, Versuche in dieser Richtung zu gestatten, was er auch mit grosser Bereitwilligkeit erlaubt hat, und wofür ich ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Um das entstehende Phenylhydroxylamin vor weiterer Oxydation zu schützen, können zwei Wege eingeschlagen werden; entweder man wendet eine ungenügende Menge des Oxydationsmittels an oder man gibt dem gebildeten Hydroxylamin Gelegenheit, sich vor der Wirkung des Oxydationsmittels zu flüchten. In den ausgeführten Oxydationsversuchen wurden beide dieser Principien befolgt, indem nur etwa der zehnte Teil der erforderlichen Menge

[1]) Von historischem Interesse ist, dass die Bildung dieses Oxydationsmittels schon von *M. Traube* (Berl. Ber. **24**, 1769; **25**, 95) beobachtet und von ihm als das von *Mendelejeff* prognosticirte Sulfurylholoxyd (SO_4) beschrieben worden ist. *Traube* hat den Körper durch Electrolyse von Schwefelsäure erhalten, konnte aber keine sichere Vorschrift zur Darstellung geben, so dass er die Existenz des Körpers nicht behaupten konnte (Berl. Ber. **26**, 1481).

des Oxydationsmittels angewendet und das Anilin vor der Oxydation in Aether gelöst wurde. Durch die Anwendung von Aether wurde vor allen Dingen eine zu innige Berührung des Hydroxylamins mit dem Oxydationsmittel verhindert.

Unter diesen Bedingungen gelang es, eine wässerige hydroxylamin- und anilin-haltige Lösung zu erhalten, die alle typischen Eigenschaften des Hydroxylamins zeigte und aus welcher sich durch Zusatz von Diazobenzolchlorid Phenylazohydroxyanilid [1]) abscheiden liess:

$$C_6H_5NH(OH) + C_6H_5(N:N)Cl =$$
$$= C_6H_5N=N\cdot N(OH)-C_6H_5 + HCl.$$

Das Phenylazohydroxyanilid wurde durch seine Eigenschaften und durch die Analyse, sowie auch durch einen Vergleich mit seinem Typ, welcher auf gewöhnlichem Wege dargestellt worden war, identificirt.

Zur Vervollständigung der Versuche und zum Nachweis, dass auch andere Hydroxylamine sich auf diesem Wege darstellen lassen, wurden p- und o-Toluidin oxydirt und die entstehenden Hydroxylamine ebenfalls durch Diazobenzolchlorid abgeschieden. Die hierbei entstehenden Verbindungen: Phenylazohydroxy-p-toluid und Phenylazohydroxy-o-toluid wurden durch ihre Eigenschaften, sowie durch Vergleich mit ihren Typen identificirt.

Durch den Nachweis von Phenylhydroxylamin und Nitrosobenzol war die Aufgabe, welche diese Versuche

[1]) Berl. Ber. **29**, 103; **30**, 2283.

veranlasst hatte, gelöst und der Beweis erbracht worden, dass der Reductionsprocess

$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2$

durch Oxydation umkehrbar ist:

$C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NO_2$.

Weiterhin ermöglicht der Nachweis der Bildung des Phenylhydroxylamins durch Oxydation von Anilin die Entstehung der übrigen Oxydationsprodukte auf eine einfache und übersichtliche Weise zu formuliren, wie aus der beifolgenden Zusammenstellung ersichtlich ist.

Die Bildung der ersten Glieder der Reihe ist im Vorgehenden erörtert worden, während die übrigen noch mit aufgeführten Körper von verschiedenen Forschern dargestellt worden sind.

Der Uebergang von Chinon in Dianilidochinon ist von *Hofmann*[1]) beschrieben worden und *Caro*[2]) zeigte kürzlich, wie Phenylchinondiimid und Chinonphenylimid[3]) aus p-Amidodiphenylamin durch Oxydation entstehen. *Bandrowski*[4]) hat Chinonphenylimid durch Behandeln mit Anilin in Dianilidobenzochinonanilid übergeführt. Aus letzterem Körper ist Azophenin noch nicht auf direktem Wege dargestellt worden, doch kann man aus der Constitution des Azophenins[5]) ersehen, dass es in naher Beziehung zu den übrigen Gliedern der Reihe steht.

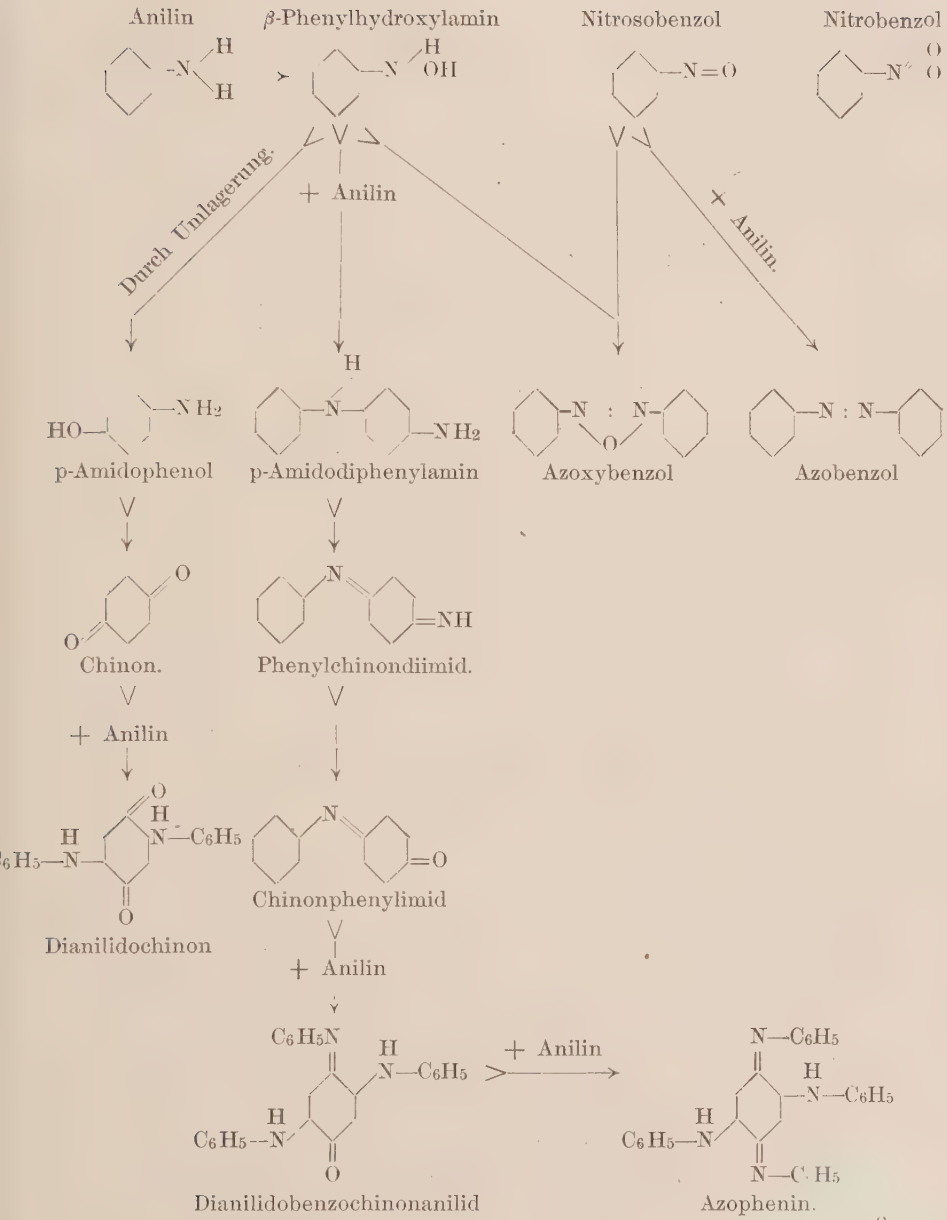
[1]) Jahrbücher der Chemie, **1863**, 415.

[2]) Verhandlungen der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte. 68. Versammlung, II. Teil, pag. 119.

[3]) *E. v. Bandrowski*, Monatshefte der Chemie, **1888**, 134.

[4]) *E. v. Bandrowski*, Monatshefte der Chemie, **1888**, 415.

[5]) *Fischer* und *Hepp*, Berl. Berichte **20**, 2479; **21**, 676, 686, und Annalen **256**, 257; **262**, 247.


Anilin
β-Phenylhydroxylamin
Nitrosobenzol
Nitrobenzol
Durch Umlagerung.
+ Anilin
+ Anilin.
p-Amidophenol
p-Amidodiphenylamin
Azoxybenzol
Azobenzol
Chinon.
Phenylchinondiimid.
+ Anilin
Dianilidochinon
Chinonphenylimid
+ Anilin
+ Anilin
Dianilidobenzochinonanilid
Azophenin.

Experimenteller Teil.

Anilin und unterchlorige Säure.

Versuch 1.

1 Molekül Anilin zu 6 Molekülen unterchloriger Säure.

In eine Lösung von 2 g Anilin in 120 ccm Wasser wurden 500 ccm einer 1,34 procentigen unterchlorigen Säure eingegossen.

[Die unterchlorige Säure wurde erhalten durch Sättigung einer Auflösung von 200 g Soda in 750 ccm Wasser mit Chlor. Die zunächst entstehende achtprocentige Lösung wurde dann zu einer solchen von 1,34 % verdünnt.]

Das Vermischen der beiden Lösungen geschah in der Weise, dass beide Lösungen zunächst auf 0° abgekühlt wurden und, nachdem noch etwas zerschlagenes Eis in die Anilinlösung hineingethan worden war, die unterchlorige Säure rasch in dieselbe eingegossen wurde. Das Reaktionsgemisch färbte sich hierbei zunächst gelblichweiss und milchig-trübe, dann schmutzig-violett. Sobald aber die unterchlorige Säure vorherrschte, verschwand die violette Farbe und eine bräunliche, trübe Lösung war das Endresultat der Reaktion.

Die Lösung wurde möglichst rasch von halböligem, schwarzem Harz durch Filtration befreit und das braun gefärbte Filtrat sofort ausgeäthert. Der Aether, welcher eine rote Farbe aufgenommen hatte, wurde zunächst zur Entfernung von unterchloriger Säure mit Wasser gewaschen, dann mit Normal-Salzsäure [Säurelösung A] durchgeschüttelt und schliesslich nochmals mit Wasser gewaschen [Aether I].

Die zur Filtration angewandten Filter, auf denen sich das tiefschwarze, ölige Harz angesammelt hatte, wurde zunächst mit Wasser gewaschen, um die unterchlorige Säure zu entfernen, dann in einen Kolben gethan und mit Dampf behandelt. Mit den Wasserdämpfen gingen rote Oeltröpfchen über, welche gegen Ende der Destillation zu einer gelben, krystallinischen Masse erstarrten. Das Destillat wurde nach beendigter Destillation ausgeäthert [Aether II]. Im ganzen wurden 16 g Anilin verarbeitet und die entsprechenden Aether zusammen untersucht.

Säurelösung A.

Zur Gewinnung basischer Substanzen wurde dieselbe alkalisirt und ausgeäthert, wobei aber nur sehr wenig einer krystallinischen Verbindung mit gelber Farbe in den Aether überging. Die nähere Untersuchung musste daher in diesem Fall aufgegeben werden, ist aber bei dem Versuche 2 [Aether II], wo grössere Mengen der basischen Körper entstehen, durchgeführt worden.

Aether I.

Der gelbgefärbte Aether wurde unter Benutzung einer sehr langen Glasperlencolonne eingeengt und der letzte Aether durch einen Luftstrom entfernt. Den Rück-

stand bildete ein braunrotes Oel, welches mit Dampf behandelt wurde. Hierbei ging ein Körper mit über, welcher sich schon im Kühler in gelben Nadeln ausschied. Sobald nichts mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen und die ausgeschiedene Substanz [Substanz A] abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Aether extrahirt und lieferte eine weitere Menge der Substanz A, mit welcher sie vereint wurde. Die mit Dampf nicht flüchtigen Bestandteile bildeten eine tiefschwarze, harte, gut zerreibbare Masse, welche abfiltrirt und auf Thon gebracht wurde [Substanz B].

Substanz A.

Das Gewicht der gut getrockneten Substanz betrug 0,4 g. Zur Reinigung wurde sie aus Ligroin umkrystallisirt. Hierbei wurden canariengelbe Nadeln erhalten, welche bei 84,5° schmolzen. Der Körper besitzt einen äusserst charakteristischen Geruch, welcher zugleich an unterchlorige Säure und an Chinon erinnert. Die Analyse, wie auch die Eigenschaften und Reaktionen, bewiesen, dass derselbe identisch ist mit Chinonchlorimid. Die folgenden Reaktionen wurden mit den beiden Körpern nebeneinander durchgeführt und verliefen bei beiden in identischer Weise.

1. Mit Phenol in alkalischer Lösung zusammengebracht, trat sofort eine Blaufärbung ein (Indophenolblau), welche beim Erwärmen mit Zinkstaub wieder verschwand. Die entfärbte, an der Luft sich sofort wieder bläuende Lösung lieferte, in verdünnte Salzsäure hineinfiltrirt, eine rötlichgelbe Lösung, welche sich nach dem Alkalisiren schon in Berührung mit der Luft wieder bläute (Indophenolküpe).

2. Gekocht mit Salzsäure, wurde Chlor abgespalten und Chinon war deutlich zu riechen.

Analyse:

0,1916 g Substanz: 0,1941 g Ag Cl.

C_6H_4ONCl. Ber: 25,08 Cl.

Gef.: 25,05 Cl.

Substanz B.

Stellt wie oben angegeben ein schwarzes verreibliches Harz im Gewicht von 3 g dar. Dasselbe ist in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Einige, zum Beispiel Ligroin, färben sich beim Kochen etwas, aber beim Verdunsten des Lösungsmittels bleibt nur wenig einer Schmiere zurück. Von verdünnter Natronlauge hingegen wird das Harz in beträchtlicher Menge mit tief dunkelroter Farbe aufgenommen. Säuren fällen das Harz aus der alkalischen Lösung wieder in schwarzbraunen amorphen Flocken, die wie Humussäure aussehen, aus. Abfiltrirt und auf Thon gebracht, trocknen die Flocken zu einer schwarzen, verreiblichen Masse ein. Das Harz wurde bei allen Versuchen erhalten, sobald der Rückstand des neutralen Aethers mit Dampf behandelt wurde, stellt somit ein Zersetzungsprodukt dar. Wegen seiner Indifferenz war eine nähere Untersuchung nicht möglich.

Aether II.

Hinterliess einen schwarzbraunen, harzigen Rückstand, welcher nochmals mit Dampf übergetrieben wurde. Wie bei der ersten Destillation gingen rote Oeltropfen über, in welchen sich wenige feine Nädelchen ausschieden.

Nach beendigter Destillation wurde die halbfeste Substanz [Substanz C] abfiltrirt und das Destillat ausgeäthert [Aether II *a*].

Substanz C.

Die Menge des festen Körpers war ausserordentlich gering. Versuche, ihn von den öligen Bestandteilen mittelst Petroläthers oder anderer Lösungsmittel zu befreien, misslangen, da er stets selbst mit in Lösung ging. Die halbfeste Masse wurde daher auf Thon gebracht und die zurückbleibenden Nädelchen mit wenigen Tropfen Petroläthers nachgewaschen. Hierbei wurden dieselben vollkommen weiss. Sie bestanden anscheinend aus ganz reiner Substanz. Ihrer geringen Menge wegen konnten sie nicht umkrystallisirt werden. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 69 und 70°. In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, denn beim Erwärmen schwimmt sie auf der Oberfläche in Form farbloser Tropfen herum. In allen organischen Lösungsmitteln ist sie leicht respective sehr leicht löslich. Beim Erwärmen mit Eisenchlorid liefert sie keinen Chinongeruch; auch liefert sie in alkoholischer Lösung mit Anilin erwärmt keine Färbung, besitzt also keinen chinoiden Charakter. In verdünnten Säuren oder Alkalien ist sie nicht merklich löslich.

Aether II a.

Lieferte nur einen sehr geringen dunkelgelben, grösstenteils zu glänzenden Nadeln erstarrenden Rückstand, welcher schon in der Kälte intensiv nach Chinon roch. Sein Verhalten deutete ebenfalls auf die Gegenwart von Chinon oder Chinonderivaten (Benzochinon oder gechlortes Benzochinon?); denn beim Versetzen der alko-

holischen Lösung mit Anilin trat beim Erwärmen eine braunrote Färbung auf und mit Phenylhydrazin versetzt, entstand bei nachherigem Zusatz von Alkali eine intensive Rotfärbung. Versuche, das Chinon durch Lösen in heissem Petroläther und Entfärben mit Tierkohle in reinem Zustande abzuscheiden, konnten nicht durchgeführt werden, weil die Substanz dazu nicht ausreichte.

Resultat: Bei Einwirkung von 6 Molekülen unterchloriger Säure auf 1 Molekül Anilin wurden isolirt:

1. Chinonchlorimid.
2. Eine in weissen Nadeln krystallisirende, bei 69—70° schmelzende Substanz, welche mit Dampf flüchtig ist und keinen chinoiden Charakter besitzt.
3. Eine Substanz (respective ein Gemisch verschiedener Substanzen), welche typische Chinon-Eigenschaften besitzt.
4. Grosse Mengen eines alkalilöslichen Harzes.

Anilin und unterchlorige Säure.

Versuch 2.

1 Molekül Anilin auf 6 Moleküle unterchloriger Säure.

Zum Unterschied von Versuch 1 wurde die Anilinlösung diesmal in die unterchlorige Säure eingegossen.

In 2250 ccm einer 1,5 procentigen unterchlorigen Säure wurden sehr langsam unter guter Kühlung (Temperatur des Reaktionsgemisches 0°) eine eiskalte Lösung von 10 g Anilin in 300 ccm Wasser eingetragen.

[Die angewandte unterchlorige Säure wurde erhalten durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von 250 g entwässerter Soda in 3 Liter Wasser, und zwar wurde dasselbe eingeleitet, bis es eben vorherrschte und erst nach

längerem Schütteln wieder verschwand. 1 ccm der Lösung verbrauchte 5,8 ccm einer $^1/_{10}$ N.-Natriumthiosulfatlösung. Gehalt also 3,04 %. Zum Gebrauch wurde mit der gleichen Menge Wasser verdünnt.]

Die unterchlorige Säure färbte sich beim Eintragen des Anilins zunächst gelb und allmählich trat eine gelbe Trübung ein. Harz schied sich erst aus, als etwa die Hälfte der Anilinlösung zugefügt worden war, indem die Lösung zugleich eine schmutzig-braune Farbe annahm. Die Menge des schwarzbraunen Harzes war sehr gering.

Nach beendigter Reaktion wurde sofort filtrirt und das Filtrat ausgeäthert. Der Aether nahm eine violette Farbe an; zur Entfernung der unterchlorigen Säure mit Wasser gewaschen, färbte sich letzteres ebenfalls schwach violett. Nunmehr wurde der Aether mit Normal-Salzsäure durchschüttelt, bis sich die Säure nur noch schwach grün färbte [Säurelösung A]. Hierbei nahm der Aether eine rotbraune, die Säure eine grüne Farbe an. Schliesslich wurde der Aether nochmals mit Wasser gewaschen und dann über geglühtem Natriumsulfat getrocknet [Aether I].

Die Säurelösung A wurde sobald als möglich alkalisirt und ausgeäthert [Aether II]. Beim Alkalisiren ging die grüne Farbe der Lösung in Violett über. Nachdem erschöpfend mit Aether extrahirt worden war, wurde die alkalische Lösung nochmals angesäuert und mit überschüssiger Soda versetzt. Hierauf wurde erschöpfend ausgeäthert [Aether III].

Wie beim Versuch 1 wurde die sehr geringe Menge der aus dem ursprünglichen Reaktionsgemische abfiltrirten Harze mit Dampf behandelt. Das gelb gefärbte Destillat war etwas getrübt, mit Aether liess sich aber nur sehr wenig eines nicht erstarrenden Oeles extrahiren.

Aether I.

Derselbe lieferte beim Einengen auf dem Wasserbade 3,3 g eines fast ganz erstarrenden Rückstandes, welcher mit Dampf behandelt wurde. Hierbei ging Chinonchlorimid über, welches sich in gelben Krystallen im Kühler abschied. Das Destillat wurde ausgeäthert [Aether I. A]. Im Kolben hatte sich wie gewöhnlich schwarzes Harz (vergl. Versuch 1, Substanz B) abgeschieden. Dasselbe wurde durch Filtration entfernt und das Filtrat ausgeäthert [Aether I. B].

Aether I. A.

Auf dem Wasserbade unter Benutzung einer Hempelschen Colonne eingeengt, hinterblieben 1,2 g eines etwas dunkel gefärbten, aber vollständig krystallinischen Rückstandes, welcher aus fast reinem Chinonchlorimid bestand. Derselbe wurde in Ligroin gelöst und mit Tierkohle entfärbt. Aus der filtrirten Lösung krystallisirten 0,6 g reinen Chinonchlorimids vom Schmelzpunkt 84° aus. In den Mutterlaugen war noch eine grosse Menge enthalten, beim Eindunsten wurde aber nur ein verschmiertes Produkt erhalten.

Aether I. B.

Beim Einengen des mit Natriumsulfat getrockneten Aethers wurden 0,35 g eines roten Oeles erhalten, welches vollständig zu einer rotbraunen Masse erstarrte. Zur Reinigung wurde dieselbe in heissem Benzol aufgenommen und so lange mit Tierkohle behandelt, bis sich beim Abkühlen der filtrirten Lösung feine, rein weisse Nädelchen abschieden. Die Menge der erhaltenen reinen Substanz war äussert gering. Sie besass den Schmelzpunkt

183—184°. Die Verbindung ist sehr beständig; sie kann zum Beispiel ruhig über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt werden, ohne dass eine Zersetzung eintritt, beim Abkühlen erstarrt die Schmelze zu wavellitähnlichen Krystallaggregaten. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten wieder in weissen, glänzenden Nädelchen aus. In Natronlauge, Soda und Ammoniak ist sie spielend löslich und wird aus diesen Lösungen durch Salzsäure wieder ausgefällt. Die alkalische Lösung gibt mit α-Naphthol keine Färbung. Gelöst in Wasser gibt sie mit Eisenchlorid keine Färbung, auch tritt beim Kochen kein Chinon auf. Mit Anilin in alkoholischer Lösung erwärmt, tritt keine Färbung auf. Permanganatlösung wird sofort entfärbt, doch ist die Reaktion nicht massgebend, da nicht bewiesen werden konnte, dass die Substanz vollkommen rein war. Mit chlorfreiem Kalk erhitzt, konnte eine starke Chlorreaktion erhalten werden. Die vorliegende, chlorhaltige Substanz war also anscheinend ungesättigt, besass aber weder den Charakter eines Chinons noch eines Phenols.

Aether II.

Der violettrot gefärbte Aether hinterliess einen öligen Rückstand, welcher mit Dampf behandelt wurde. Destillat und Kolbenrückstand wurde nach beendeter Destillation für sich ausgeäthert [Aether II. A] und [Aether II. B].

Aether II. A.

Derselbe hinterliess 2 g eines stark nach Anilin riechenden Oeles. Dass dasselbe vorlag, ging aus seinen Reaktionen hervor:

1. In wässeriger Lösung mit einer Chlorkalklösung versetzt, trat Violettfärbung ein.
2. Die salzsaure Lösung gab nach Zusatz von Natriumnitrit beim Eingiessen in alkalisches α-Naphtol eine tiefrote Färbung.

Aether II. B.

Derselbe lieferte 0,1 g eines harzigen Rückstandes, welcher scheinbar selbst beim Erwärmen nicht mehr löslich war; wenigstens konnte beim Alkalisiren und Ausäthern der filtrirten salzsauren Lösung nichts isolirt werden. Reaktionen auf p-Amidodiphenylamin, welche mit der salzsauren Lösung ausgeführt wurden, blieben aus.

Aether III.

Derselbe wurde zunächst mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und dann eingeengt, wobei 0,2 g eines harzigen Rückstandes zurückblieben. Derselbe wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt und die salzsaure Lösung mit Tierkohle entfärbt. Die Lösung zeigte folgende Reaktionen:

1. Mit Eisenchlorid versetzt, wurde die Lösung tiefgrün und beim Erwärmen trat Chinon auf.
2. Mit Sodalösung übersättigt, wurde sie bei Luftzutritt bald violett.
3. Mit Natronlauge alkalisirt, wurde sie auf Zusatz von α-Naphtol allmählich blau und auf Zusatz von wenig Ferricyankaliumlösung tiefblau. Mit wenig Aether durchschüttelt, färbte sich die ätherische Schicht violett.

Diese Reaktionen zeigten die Anwesenheit von p-Amidophenol mit aller Sicherheit an.

Resultat: Beim Hinzufügen von 1 Molekül Anilin zu 6 Molekülen unterchloriger Säure wurden isolirt, respective durch Reaktionen nachgewiesen:

1. Chinonchlorimid.
2. Paraamidophenol.
3. Ein chlorhaltiger, scheinbar ungesättigter Körper vom Schmelzpunkt 183—184°, welcher saure Eigenschaften, aber nicht den Charakter eines Phenols oder eines Chinons besass.

Anilin und unterchlorige Säure.

Versuch 3.

1 Molekül Anilin auf 2 Moleküle unterchloriger Säure.

20 g Anilin wurden in 600 ccm Wasser gelöst und durch Einstellen in eine Kältemischung auf 0° abgekühlt. In die abgekühlte Lösung wurde zerschlagenes Eis eingetragen und langsam 500 ccm einer 5procentigen unterchlorigen Säure hinzugetropft. Während der ganzen Reaktion wurde darauf geachtet, dass die Temperatur nicht über 0° stieg. Die Einwirkung verlief ganz wie bei den früheren Versuchen. Zuerst trat eine gelblichweise, bei weiterem Zusatz von unterchloriger Säure immer dunkler werdende Trübung auf und nach kurzer Zeit schied sich ein schwarzes, pechartiges Harz ab. Die angewandte unterchlorige Säure wurde nach der bei Versuch 1 angegebenen Vorschrift dargestellt.

Sofort nach dem Eintragen der unterchlorigen Säure wurde das schmutzig-violette Reaktionsgemisch durch sechs Faltenfilter filtrirt und das Filtrat zweimal ausgeäthert. Der tiefrot gefärbte Aether wurde zur Ent-

fernung von unterchloriger Säure dreimal mit Wasser gewaschen; das Waschwasser färbte sich jedesmal violett. Dann wurde der Aether öfters mit Normal-Salzsäure durchschüttelt, wobei die Farbe des Aethers in Rotbraun, die der Säure in Grün überging. Der Aether wurde zum Schluss nochmals mit Wasser gewaschen und schliesslich über geglühtem Natriumsulfat getrocknet [Aether I]. Die Säureschicht hingegen wurde zunächst durch ein Nassfilter gegossen und einmal mit Aether gewaschen, hierauf wurde mit Natronlauge alkalisirt, wobei eine Trübung eintrat, indem zugleich die grüne Farbe der Säureschicht in eine schmutzig-violette überging. Die alkalisirte Lösung wurde ausgeäthert und lieferte einen violettroten Aether [Aether II]. Schliesslich wurde die ausgeätherte alkalische Flüssigkeit nochmals mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von überschüssiger Soda ausgeäthert. Der Aether färbte sich hierbei bläulich-violett [Aether III].

Um das Harz, welches sich an den Wandungen des Reaktionskolbens, wie auf den Filtern angesetzt hatte, auf Basen zu prüfen, wurde es zunächst mit Wasser gewaschen, die Filter dann in den Reaktionskolben hineingethan und das ganze mit gleichen Volumen Aether und verdünnter Salzsäure tüchtig durchgeschüttelt. Der Kolbeninhalt wurde dann durch Asbest abgesaugt und die wässerige tiefrotbraune Schicht im Scheidetrichter vom Aether getrennt [Aether IV]. Die wässerige Schicht wurde mit Aether gewaschen, dann alkalisirt und ausgeäthert; der Aether nahm hierbei eine dunkelrote Farbe an [Aether V]. Die alkalische Schicht wurde dann nochmals angesäuert und nach Zusatz von überschüssiger Soda ausgeäthert [Aether VI].

Bei der weiteren Verarbeitung der Reaktionsprodukte wurde der Aether V mit dem Aether II und der Aether VI mit dem Aether III vereinigt.

Aether I.

Wurde unter Zuhülfenahme einer Hempelschen Colonne auf dem Wasserbade eingeengt. Es hinterblieb eine schwarze nicht krystallisirende Masse, die nur schwach nach Chinonchlorimid roch. Dieselbe wurde mit Dampf behandelt. Das Destillat war gelb gefärbt, während im Kolben wie gewöhnlich eine schwarze, ganz verharzte Masse zurückblieb. Das Destillat wurde ausgeäthert, lieferte aber nur sehr wenig einer gelben öligen Verbindung, welche kein Chinonchlorimid enthielt, noch einen chinoiden Charakter besass, wie aus den folgenden Reaktionen hervorging:

1. Mit Anilin in alkoholischer Lösung versetzt, blieb die Lösung gelb.
2. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure trat kein Chinongeruch auf.
3. Mit Phenylhydrazin oder p-Nitrophenylhydrazinchlorhydrat in wässeriger Lösung versetzt, trat keine sichtbare Reaktion ein.

Aether II und V.

Die vereinigten Aether hinterliessen ein nach Anilin riechendes Oel, welches mit Dampf behandelt wurde, bis das Destillat mit Chlorkalklösung versetzt, keine Violettfärbung mehr lieferte. Destillat und Destillationsrückstand wurden für sich ausgeäthert; ersteres lieferte den [Aether II A], letzteres den [Aether II B].

Aether II A.

Lieferte beim Einengen 3 g eines nach Anilin riechenden Oeles, welches auch sämtliche Reaktionen dieses Körpers zeigte und reine unveränderte Ausgangssubstanz darstellte.

1. Die wässerige Lösung färbte sich beim tropfenweisen Zusatz von Chlorkalklösung nach kurzer Zeit intensiv violett.
2. Die salzsaure Lösung gab nach Zusatz von Natriumnitrit, in alkalisches β-Naphtol eingegossen, eine tiefrote Färbung und Flocken.

Aether II B.

Hinterliess ein schwarzes halbfestes Harz, welches in warmer Salzsäure aufgenommen wurde. Die filtrirte Lösung wurde mit Tierkohle entfärbt. Die nunmehr nur schwach rötlich gefärbte Lösung trübte sich milchig auf Zusatz von Alkali, und scheinbar feste Flocken schieden sich aus. Ausgeäthert wurde ein gelblich gefärbter Aether erhalten, welcher nach dem Trocknen über Kalihydrat einen braungelben Rückstand lieferte. Dieser wurde in heissem Ligroin aufgenommen. Beim Erkalten der filtrirten Lösung schied sich wenig gefärbte Substanz ab, welche abfiltrirt wurde. Diese feste Substanz lieferte mit Schwefelsäure ein schwer lösliches Sulfat und mit Nitrit in salzsaurer Lösung eine tiefrote aber schnell gelb werdende Farbe; gleichzeitig war auch eine Trübung bemerkbar, welche auf die Gegenwart von Ortho- neben Para-Amidodiphenylamin hindeutete. Dass in der That p-Amidodiphenylamin zugegen war, ging aus den folgenden Reaktionen mit aller Sicherheit hervor.

1. Mit Eisenchlorid versetzt, trat eine blaugrüne Färbung auf und gleichzeitig schieden sich grünlich blaue Flocken ab. Beim Kochen trat ein intensiver Chinongeruch auf.
2. Die ätherische Lösung der freien Base wurde mit trockenem Bleisuperoxyd versetzt, wobei sich die Lösung tiefgelb färbte. Nach dem Filtriren wurde der Aether rasch auf einem Uhrglase verdunstet und der Rückstand mit Eisessig betupft. Sofort trat eine tiefviolette Farbe auf, welche aber schnell missfarbig grünblau wurde (Ueberführung in Phenylchinonimid).

Aether III und VI.

Der über geglühtem Natriumsulfat gut getrocknete Aether wurde auf ein geringes Volumen eingeengt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Sofort schieden sich grün gefärbte Flocken aus, welche abfiltrirt wurden. Die Menge des Chlorhydrates war äussert gering. Die wässerige Lösung desselben zeigte nach dem Entfärben mit Tierkohle die folgenden Reaktionen:

1. Mit Natronlauge versetzt, wurde die Lösung rotbraun und Zusatz von alkalischem α-Naphtol bewirkte bei Luftzutritt das Auftreten einer dunkelblauen Färbung.
2. Beim Schütteln mit Soda unter Luftzutritt wurde die Lösung nach einiger Zeit violett.
3. Zusatz von Eisenchlorid rief eine grünblaue Färbung hervor und beim Erwärmen trat ein intensiver Chinongeruch auf.
4. Zusatz eines Tropfens verdünnter wässeriger Chlorkalklösung bewirkte in der schwach salzsauren Lösung sofort eine tiefviolette Färbung.

All diese Reaktionen liefert auch p-Amidophenol.

Aether IV.

Der rotbraun gefärbte Aether wurde filtrirt und eingeengt. Er lieferte einen schmierigen, harzigen Rückstand, welcher mit Dampf behandelt wurde. Mit den Wasserdämpfen ging ein orangerotes Oel über, welches zu orangeroten Blättchen erstarrte. Die Substanz besass den charakteristischen Geruch des Azobenzols und zeigte auf Thon getrocknet den Schmelzpunkt 67—68°. Die Menge des erhaltenen Azobenzols war nicht gross.

Resultat: Beim Behandeln von 1 Molekül Anilin mit 2 Molekülen unterchloriger Säure konnten die folgenden Körper isolirt resp. nachgewiesen werden:

1. Sehr wenig Chinonchlorimid.
2. Unverändertes Ausgangsmaterial.
3. p-Amidodiphenylamin.
4. p-Amidophenol.
5. Azobenzol.

Anilin und unterchlorige Säure.

Versuch 4.

Dieser Versuch wurde mit der Absicht durchgeführt, das p-Amidodiphenylamin in Substanz zu isoliren; die übrigen Produkte wurden bei diesem Versuch nicht untersucht.

20 g Anilin wurden in vier Portionen verarbeitet und zwar wurden je 5 g Anilin in 200 ccm Wasser gelöst und in der gewohnten Weise mit 94 ccm einer 4,5 procentigen unterchlorigen Säure versetzt. Die unter-

chlorige Säure wurde nach der bei Versuch 1 angegebenen Vorschrift dargestellt. Die Reaktionserscheinungen waren dieselben, wie bei früheren Versuchen.

Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung sofort filtrirt und das braunviolette, etwas trübe Filtrat viermal ausgeäthert. Der tiefrote Aether wurde zweimal mit Wasser gewaschen, wobei sich letzteres violett färbte. Nunmehr wurde der Aether mit Normal-Salzsäure durchschüttelt, bis sich die Säure nicht mehr oder nur sehr schwach färbte [Säure A]. Der mit Wasser gewaschene und über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether enthielt ein schwarzes, zähes Oel, aus welchem kein Chinonchlorimid, sondern nur das bei Versuch 3 unter Aether I beschriebene gelbe Oel in sehr geringer Menge (0,3 g) isolirt werden konnte.

Die Säurelösung A wurde sobald als möglich weiter behandelt. Zunächst wurde sie mit reinem Aether gewaschen und dann mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei die Flüssigkeit eine violettrote Farbe annahm. Beim nunmehrigen Ausäthern färbte sich der Aether violett. Die vereinigten Aether der vier Portionen wurden mit Wasser gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der getrocknete Aether hinterliess 6,2 g eines schmutzig-violetten Oeles, welches stark nach Anilin roch. Zunächst wurde es mit Dampf behandelt, bis sich das Destillat auf Zusatz von Chlorkalklösung nicht mehr violett färbte. Das Destillat wurde nicht weiter untersucht, der Destillationsrückstand hingegen sofort ausgeäthert und der braunschwarze Aether über Stangenkali getrocknet. In den gut getrockneten Aether wurde trockenes Salzsäuregas eingeleitet, bis der Aether hellgelb geworden war. Am Boden des Gefässes

hatte sich eine schmierige Masse abgesetzt, welche beim Filtriren auf dem Filter zurückblieb. Das Filter samt Rückstand wurde dann sofort mit heissem Wasser ausgezogen, der tiefbraune Auszug filtrirt und mit Tierkohle behandelt. Auf Zusatz der Tierkohle trat zunächst eine grünblaue Farbe auf, bald wurde die Lösung aber fast farblos. Das Filtrat war schwach grünlich gefärbt. Beim Eintauchen eines mit concentrirter Schwefelsäure benetzten Glasstabes schied sich ein schönes, reinweisses, fein krystallinisches, brillant aussehendes, in kaltem Wasser schwer lösliches Sulfat aus, dessen Menge sich beim Reiben und Abkühlen bedeutend vermehrte. Beim Erwärmen löste sich das Sulfat auf, um sich beim Abkühlen wieder in glänzenden Kryställchen auszuscheiden. Abfiltrirt besass dasselbe eine ganz schwach graugrüne Farbe. Die Menge des erhaltenen Sulfats war äusserst gering.

Da das Sulfat wahrscheinlich p-Amidodiphenylaminsulfat war, wurde zum Vergleich etwas des letzeren aus p-Amidodiphenylamin dargestellt. Beide Sulfate glichen sich in ihrem Aussehen vollständig, doch schien der Typ in kaltem Wasser etwas leichter löslich zu sein.

Beide Sulfate wurden nebeneinder den folgenden Reaktionen unterworfen:

Typ.	*Substanz.*
1. Wenig in Wasser gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, gab Rotfärbung. Beim Erwärmen wurde die Lösung gelb und Chinongeruch trat auf.	1. Mit Eisenchlorid trat eine deutliche, aber nicht sehr starke Rotfärbung auf, die bald in Braun überging. Beim Erwärmen trat Chinongeruch auf.
2. Mit Nitrit und dann mit wenig Salzsäure versetzt, trat eine schnell verblassende Rotfärbung auf.	2. Mit Nitrit und Salzsäure traten dieselben Erscheinungen wie beim Typ auf, nur nicht so stark.

Der scheinbare Unterschied der beiden Sulfate wird sicherlich nur darauf zurückzuführen sein, dass dem p-Amidodiphenylamin noch eine andere Substanz (vielleicht Benzidinsulfat) beigemengt war. In der That hat es sich gezeigt, dass die Reaktionen des p-Amidodiphenylaminsulfats durch beigemengtes Benzidinsulfat in verdünnter Lösung wesentlich beeinflusst werden, so liefert das Gemenge mit Eisenchlorid zunächst ebenfalls eine rote Farbe, welche aber bald in Braungelb übergeht.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine schwefelsaure Lösung von Anilin in Gegenwart von Formaldehyd.

6 g Anilin (1 Molekül) wurden in 600 ccm zehnprocentiger Schwefelsäure gelöst und 5,4 g einer vierzigprocentigen Formaldehydlösung (1 Molekül) hinzugesetzt. Nachdem das Gemisch auf 0° abgekühlt worden war, wurde zerschlagenes Eis eingetragen und dann sofort, unter beständigem und kräftigem Schütteln, 1500 ccm einer Permanganatlösung, welche 8,13 g Kaliumpermanganat (entsprechend 1 Molekül aktiven Sauerstoffes) gelöst enthielt und deren Temperatur 1° betrug, eingetropft. Während der Operation wurde dafür gesorgt, dass stets genügend Eis vorhanden war, um die Temperatur des Reaktionsgemisches zwischen 0 und 2° zu halten.

Sobald die Permanganatlösung mit der Anilinlösung in Berührung kam, verschwand ihre rote Farbe und das Reaktionsgemisch nahm eine dunkelgrüne, in dünner Schicht braungrüne Färbung an. Gleichzeitig machte sich ein intensiver Nitrosobenzolgeruch bemerkbar.

Sofort nach Beendigung der Reaktion wurde viermal ausgeäthert und der grünlichgelbe Aether über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der getrocknete Aether

wurde unter Benutzung einer sehr langen Glasperlencolonne eingeengt. Als das Volumen des eingeengten Aethers etwa 50 ccm betrug, wurde die Destillation unterbrochen und durch Filtration wenig einer gelben, flockigen Substanz entfernt, welche sich beim Einengen abgeschieden hatte. Die Menge dieser Substanz war unwägbar. Sie stellte ein gelbbraunes, leichtes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt unscharf bei 135° lag, bei 140° fand Zersetzung statt.

Nach Entfernung der gelben Flocken wurde der letzte Rest des Aethers verjagt. Aus dem zurückbleibenden gelbbraunen Oel schied sich Nitrosobenzol in seinen charakteristischen weissen Krystallen aus. Ohne diese zu entfernen, wurde Dampf durch den Kolben getrieben und das Destillat fraktionirt aufgefangen.

I. Fraktion.

Dieselbe enthielt hauptsächlich Nitrosobenzol, welches beim Abkühlen bis auf wenig den Krystallen anhaftendes Oel erstarrte. Die feste Substanz wurde abgesaugt und auf Thon gebracht, während das Filtrat mit der zweiten Fraktion vereinigt wurde. Das auf Thon getrocknete Nitrosobenzol wog 0,45 g und zeigte nach dem Waschen mit wenig Petroläther den richtigen Schmelzpunkt von 68°.

Analyse:

0,0520 g Substanz:	6,3 ccm N (725 mm 22°).	
Gef.:	13,18 % N.	
C_6H_5NO. Ber.:	13,08 % N.	

Die Thonscherben, auf welchen das Nitrosobenzol getrocknet und von anhaftendem Oel befreit wurde,

rochen nach eintägigem Liegen nicht mehr nach Nitrosobenzol, sondern intensiv nach Nitrobenzol. Die Scherben wurden daher fein zerschlagen und mit Aether extrahirt. Der Extractionsäther färbte sich gelb und lieferte beim Einengen 0,05 g eines tiefgelben Oeles von reinem Nitrobenzolgeruch. Zur Reinigung wurde das Oel mit Dampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und der mit Natriumsulfat getrocknete Aether eingeengt. Das nunmehr hellgelbe Oel wurde mit concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure erhitzt, und das Reaktionsgemisch, nach dem Verdünnen mit Wasser, ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Wasser hinterliess der Aether ein gelbbraunes Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe zu feinen Nadeln erstarrte. Zur Reinigung wurden dieselben mit wenig siedendem Wasser behandelt und die heisse Lösung filtrirt; aus dem Filtrat krystallisirten weisse Nädelchen aus, welche bei 85° schmolzen. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol lag der Schmelzpunkt bei 88°. Verglichen mit m-Dinitrobenzol zeigte sich nur der eine Unterschied, dass der Typ um dreiviertel Grad höher schmolz. Eine Mischung beider Körper schmolz hingegen ebenfalls bei 88°. Zum weiteren Umkrystallisiren reichte die Substanzmenge nicht aus, die Identität der beiden Körper ist aber kaum anzuzweifeln.

II. Fraktion.

Die wässerige Flüssigkeit enthielt ein hellgelbes Oel, welches auch beim Abkühlen nicht erstarren wollte. Die Fraktion wurde daher ausgeäthert. Der getrocknete Aether lieferte 0,1 g eines gelben Oeles, welches etwas nach Nitrobenzol roch. Um hierauf zu prüfen, wurde

das Oel zunächst einige Minuten auf dem Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, um vorhandenes Azoxybenzol (dessen Gegenwart anzunehmen war, da es in den folgenden Fraktionen reichlich enthalten) in Oxyazobenzol [1]) umzulagern. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde die Lösung ausgeäthert, der gelbe Aether zur Entfernung des Oxyazobenzols mit Kalilauge durchschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat eingeengt. Es hinterblieb sehr wenig eines gelbbraunen Oeles, welches nach Nitrobenzol roch. Zur Identificirung wurde es nach der bei Fraktion 1 angegebenen Methode nitrirt. Hierbei wurden sehr wenig gelbliche Nadeln erhalten, welche unscharf bei 84—85° schmolzen. Die Substanz war offenbar nicht rein, die Menge reichte aber nicht zum weiteren Umkrystallisiren aus, jedoch kann mit Sicherheit angegeben werden, dass das Nitrirungsprodukt m-Dinitrobenzol darstellte.

III.—VI. Fraktion.

Diese enthielten in stets abnehmender Menge ein hellgelbes Oel, welches nach längerer Destillation im Kühler zu dicken, strohgelben Platten zu erstarren begann. Durch Einsäen etwas fester Substanz konnte nun auch der grösste Teil des Oeles der vereinigten Fraktionen in festem Zustande abgeschieden und abfiltrirt werden. Das Gewicht der festen Substanz betrug 0,3 g. Das etwas trübe Filtrat lieferte beim Ausäthern weitere 0,15 g Oel, welches beim Stehen ebenfalls zu dicken, strohgelben Platten erstarrte. Sowohl die direkt ab-

[1]) *Wallach* und *Belli*, Berl. Ber. **13**, 525.

filtrirte, wie die aus dem ätherischen Auszug erhaltene Substanz zeigte nach dem Waschen mit einigen Tropfen Alkohol den Schmelzpunkt 35,5—36°. Die vorliegende Substanz war also Azoxybenzol. Zur Bestätigung wurde eine Probe mit Zinn und Salzsäure erhitzt und das Filtrat tropfenweise mit Chlorkalklösung versetzt. Die ersten Tropfen riefen eine Orangefärbung hervor, welche zunächst wieder verschwand; schliesslich blieb aber die Färbung bestehen, indem sich gleichzeitig rotbraune Flocken abschieden.

Nachdem die Dampfdestillation beendet war, wurde der Kolbenrückstand einer Untersuchung unterzogen. Von wenigem tiefschwarzem, zerreiblichem Harze, welches sich gegen Säuren und Alkalien indifferent verhielt und sich nur sehr wenig in Alkohol und Benzol löste, wurde abfiltrirt und das gelbe Filtrat ausgeäthert. Der Aether nahm aber nur 0,2 g eines braunen Oeles auf, welches nicht erstarrte. In Wasser war es nur noch zum geringen Teil löslich. Die filtrirte, wässerige Lösung gab nach dem Diazotiren auf Zusatz von alkalischem α-Naphtol eine tiefbraunrote Farbe und Flocken. Die ungenügende Menge der Substanz liess aber eine weitere Untersuchung nicht zu.

Aufarbeitung der ausgeätherten Mutterlauge.

Die ausgeätherte Mutterlauge wurde in einen Kolben gebracht und durch Abkochen auf circa 600 ccm eingeengt. Die tiefrotbraune Lösung wurde dann filtrirt, wobei ein gelbbrauner Körper [Substanz A] auf dem Filter zurückblieb. Die filtrirte saure Lösung wurde ausgeäthert [Aether I] und dann mit überschüssiger Kali-

lauge versetzt. Hierbei schied sich ein dicker Brei von Manganoxyden aus. Die Oxyde wurden abfiltrirt, dann auf einer Nutsche trocken gesaugt, mit Wasser gewaschen und schliesslich in einem Erlenmeyer achtmal mit Aether durchschüttelt [Aether II]. Die von den Manganoxyden befreite Lösung wurde ebenfalls ausgeäthert [Aether III], dann mit Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von überschüssiger Soda nochmals ausgeäthert [Aether IV].

Substanz A.

Dieselbe stellte ein leichtes, feines, gelbbraunes Pulver dar, dessen Gewicht 1,5 g betrug. Auf Platin geglüht, war dieselbe bis auf einen sehr geringen Rückstand flüchtig. In Wasser ist der Körper ganz unlöslich und wird weder von verdünnten Säuren noch von Alkalien angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Siedehitze mit tiefbrauner Farbe auf. Zusatz von Wasser fällte ihn aus der Lösung wieder aus, ob aber unverändert, liess sich nicht feststellen. Benzol, Chloroform, Ligroin und Cumol lösen den Körper überhaupt nicht, Alkohol und Pyridin färben sich nur etwas. Bei der Trockendestillation entweicht sehr wenig eines gelben Oeles, ohne dass der Körper selbst schmilzt. Wegen dieser grossen Indifferenz musste von einer näheren Untersuchung des Körpers Abstand genommen werden.

Aether I.

Derselbe war hellgelb gefärbt und lieferte eine unwägbare Menge eines hellgelben Oeles, welches teilweise zu feinen, gelben Nädelchen erstarrte. Der Aetherrückstand wurde mit Wasser erwärmt und heiss filtrirt. Aus

dem erkalteten Filtrat schied sich nichts aus. Zusatz von Alkali bewirkte schwache Rotfärbung, welche beim Ansäuern wieder verschwand. Charakteristische Reaktionen konnten nicht beobachtet werden.

Aether II.

War gelb gefärbt und hinterliess nach dem Trocknen über geglühtem Natriumsulfat 0,45 g eines dicken Oeles, welches folgende Reaktionen zeigte:

1. In Säuren war es glatt löslich und wurde durch Zusatz von Alkali wieder ausgefällt.
2. Auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung trat eine Gelbfärbung ein und beim Eingiessen in alkalisches α-Naphtol wurde eine tief dunkelrotbraune Lösung erhalten. Nachweis des Vorhandenseins einer Amidogruppe.
3. Die nitrirte salzsaure Lösung gab beim schwachen Erwärmen eine gelbliche Trübung und auf Zusatz von Natronhydrat trat eine rote Farbe auf. Ueberführung in ein Phenol.
4. Mit Eisenchlorid versetzt färbte sich die salzsaure Lösung grün. Beim Kochen schlug die Farbe in Rotbraun um.
5. Erhitzt mit salzsaurem Anilin und Nitrobenzol, unter Zusatz von wenig Eisenfeile, trat eine tiefrote Farbe auf. Alkohol nahm das Reaktionsprodukt mit tiefroter Farbe auf. Bildung von Neu-Fuchsin.

Die letzte Reaktion liess vermuten, dass p-Diamidodiphenylmethan in dem Oele enthalten sei, und in der That liess sich die Anwesenheit dieses Körpers nachweisen.

Zu diesem Zweck wurde das Oel in Chloroform gelöst und mit Petroläther fraktionirt gefällt. Das sich beim jeweiligen Versetzen mit Petroläther ausscheidende Oel wurde durch Filtration entfernt. Die fraktionirte Ausfällung wurde viermal wiederholt, dann wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet. Das in sehr geringer Menge zurückbleibende Oel erstarrte beim Reiben mit einem Glasstabe zu einer halbfesten gelben Masse, welche in heissem Ligroin gelöst wurde. Beim Erkalten der Ligroinlösung schieden sich an den Wänden des Glases weisse Kryställchen ab, denen aber noch Oel anhaftete. Von den Krystallen wurde durch ein Filter abgegossen und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Ligroinrückstand erstarrte zu einer weissen Masse, die, auf Thon ausgepresst, ein weisses Pulver lieferte, welches bei 78 ° schmolz. Zum weiteren Umkrystallisiren reichte die Substanz nicht aus.

Der annähernd richtige Schmelzpunkt (p-Diamidodiphenylmethan schmilzt bei 85 °) machte es ziemlich sicher, dass dieser Körper vorlag; um aber absolute Gewissheit zu erlangen, wurde die leicht zu reinigende Dibenzylidenverbindung [1]) dargestellt. Zu diesem Zweck wurde die Substanz, welche sich beim Umkrystallisiren zuerst abgeschieden hatte, in Alkohol gelöst und nach Zusatz eines Tropfens Benzaldehyd gelinde erwärmt. Beim Abkühlen schieden sich weisse, stark flimmernde, atlasglänzende Blättchen aus, welche abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurden. Schmelzpunkt 124 °. Nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und verglichen mit der Dibenzylidenverbindung von p-Diamidodiphenylmethan,

[1]) *J. Gram*, Berl. Ber. **25**, 302.

sowie einer Mischung beider, zeigte es sich, dass alle drei zwischen 124,5 und 125° schmolzen. Ueberhaupt waren die beiden Körper im Aussehen, wie im Verhalten gegen Lösungsmittel, vollkommen identisch.

Aether III.

Lieferte beim Einengen 1 g eines braunen, stark nach Anilin riechenden Oeles. Dass Anilin thatsächlich vorlag, ergab sich aus den folgenden beiden Reaktionen:

1. In Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit versetzt, wurde beim Eingiessen in alkalisches β-Naphtol eine tiefrötbraune Lösung erhalten, aus welcher sich rotbraune Flocken abschieden.
2. Mit Dampf übergetrieben, wurde ein Destillat erhalten, welches auf Zusatz von Chlorkalklösung eine starke Violettfärbung gab.

Aether IV.

Der gut getrocknete Aether lieferte 0,1 g eines gelbbraunen Oeles, welches nicht krystallisirte. Dasselbe wurde mit wenig Wasser und Tierkohle erwärmt, die Lösung filtrirt und ausgeäthert. Dieser Aether hinterliess ein nunmehr gelbes Oel, welches in Säuren und Alkalien glatt löslich war und folgende Reaktionen zeigte:

1. Die Lösung in Natronlauge färbte sich auf Zusatz von α-Naphtol tiefblau.
2. Die salzsaure Lösung gab beim Erwärmen mit Eisenchlorid Chinongeruch.
3. Die wässerige Lösung gab mit Salicylaldehyd Gelbfärbung.
4. Die salzsaure Lösung wurde in verdünnte Chlorkalklösung eingegossen, wobei sich wenig gelbe

Flocken ausschieden. Diese wurden abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen und die Substanz, ohne sie vom Filter zu trennen, mit Dampf behandelt. Die ersten Tropfen des Destillats rochen intensiv nach Chinonchlorimid und gaben, mit Phenol und Natronlauge versetzt, eine blaue Lösung.

5. Etwas des Oeles wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Soda versetzt, eine Färbung konnte aber nicht beobachtet werden.

Nach den Reaktionen zu urteilen, enthielt der Rückstand p-Amidophenol. Das Ausbleiben der Violettfärbung auf Zusatz von Soda war wohl nur auf die geringe Menge der angewandten Substanz, sowie auf die Gegenwart anderer Substanzen zurückzuführen. Versuche mit reinem Amidophenol zeigen, dass fremde Beimengungen das Auftreten der charakteristischen Färbung verhindern können.

Das Resultat der Oxydation von 6 g Anilin in schwefelsaurer Lösung, bei Gegenwart von Formaldehyd, mittelst Kaliumpermanganat ist folgendes:

1. Unverändertes Anilin: 1 g.
2. Nitrosobenzol: 0,45 g = 6,6 % der Theorie.
3. Azoxybenzol: 0,45 g.
4. Nitrobenzol: sehr wenig.
5. p-Amidophenol (?): sehr wenig.
6. p-Diamidodiphenylmethan: sehr wenig.

Ausser diesen Körpern wurde noch das Auftreten verschiedener Substanzen beobachtet, deren Natur aber nicht festgestellt werden konnte. Nur eine derselben (die indifferente Substanz A) entsteht in grösserer Menge.

Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine schwefelsaure Lösung von Para-Toluidin in Gegenwart von Formaldehyd.

Zu einer Auflösung von 4 g p-Toluidin (1 Molekül) in 480 g einer zehnprocentigen Schwefelsäure wurden 2 g (1 Molekül) einer vierzigprocentigen Formaldehydlösung hinzugesetzt und das Gemisch durch Einstellen in ein Kältegemisch auf 0° abgekühlt. Nunmehr wurde etwas zerstossenes Eis eingetragen und unter beständigem Schütteln 1000 ccm einer Permanganatlösung zugetropft. Letztere enthielt 4,7 g Kaliumpermanganat, was einem Molekül activen Sauerstoffs entspricht. Die Permanganatlösung war vor dem Gebrauch ebenfalls auf 0° abgekühlt worden. Das Reaktionsgemisch nahm eine bordeauxrote Farbe an, indem gleichzeitig ein intensiver Nitrosotoluolgeruch auftrat.

Nach beendeter Reaktion wurde sofort zweimal ausgeäthert und der gelbbraune Aether über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Die ätherische Lösung wurde dann unter Benutzung einer sehr langen *Hempel*schen Kolonne eingeengt und der braungelbe, teilweise erstarrende Rückstand sofort mit Dampf behandelt. Das Destillat wurde in zwei Fraktionen aufgefangen.

In der ersten Fraktion waren grüne Tropfen enthalten, welche beim Einstellen in Eiswasser zu einer grünlichen Krystallmasse erstarrten. Die feste Substanz wurde abfiltrirt und auf Thon getrocknet. Beim Waschen mit wenig Aether wurde die Verbindung völlig weiss. Ihr Gewicht betrug 0,3 g. Der Schmelzpunkt lag bei 48,5°. Die vorliegende Verbindung war also Paranitrosotoluol (Schmelzpunkt 48,5°).

Analyse:

0,0746 g Substanz : 8,1 ccm Stickstoff (25°, 726 mm).
Ber. $C_7 H_7 N O$: 11,57 % N.
Gef. : 11,5 % N.

Nachdem alles Paranitrosotoluol mit den Wasserdämpfen übergegangen war, schieden sich im Destillat wenige gelbe Nädelchen aus. Diese wurden abfiltrirt und nach dem Trocknen auf Thon mit wenig Petroläther gewaschen. Der Schmelzpunkt lag bei 69°; der Körper war somit p-Azoxytoluol (Schmelzpunkt 70°).

Oxydation von Anilin zu Phenylhydroxylamin.

10 g Anilin wurden in 50 ccm Aether gelöst und zusammen mit circa 50 g zerschlagenem Eis in einen Scheidetrichter gebracht. Vermittelst eines zweiten Scheidetrichters wurden unter kräftigem und beständigem Schütteln 20 ccm *Caro*scher Oxydationsflüssigkeit [1]) — enthaltend 0,173 g activen Sauerstoff — eingetropft. Die Sauerstoffmenge genügte, um 1 g Anilin zu Phenylhydroxylamin zu oxydiren. Geschüttelt wurde etwa sechs Minuten. Hierauf wurde die wässerige Schicht sofort abgelassen und dann nochmals mit Aether durchgeschüttelt. Die vereinigten Aetherauszüge wurden dreimal mit Wasser gewaschen, darauf in zwei Portionen mit 150 ccm Normal-Salzsäure durchgeschüttelt. Der Aether enthielt hiernach nur noch Nitrosobenzol, dessen Menge nicht bedeutend war. Die mit Aether gewaschene salzsaure Schicht enthielt neben unverändertem Anilin Phenylhydroxylamin, wie aus ihren Reaktionen hervorging:

[1]) Ueber die Darstellung siehe diesbezüglichen Abschnitt, pag. 146.

1. Mit *Fehling*scher Lösung versetzt, trat sofortige Reduction zu Cu_2O ein und Nitrosobenzolgeruch trat — besonders beim Erwärmen — deutlich hervor.
2. Eisenchlorid oxydirt sofort in Nitrosobenzol.

Zur Trennung des Hydroxylamins von Anilin wurde die salzsaure Lösung mit einer Diazobenzollösung versetzt, welche durch Diazotirung von 2 g Anilin mittelst 0,9 g $NaNO_2$ erhalten worden war. Nunmehr wurde zur Entfernung des Aethers Luft durch das Gemisch gesaugt, worauf sich weissliche voluminöse Flocken abschieden, die nach 30 Minuten abgesaugt wurden. Zur Vermeidung einer zu schnellen Zersetzung des Hydroxylamins ist es anzuraten, dessen Lösungen stets in Eiswasser einzustellen. Besonders wird auch die Abscheidung des Phenylazohydroxyanilids hierdurch beschleunigt.

Das erhaltene Phenylazohydroxyanilid [1]) wog nach dem Trocknen auf Thon 0,25 g. Zur Reinigung wurde es einmal aus Ligroin umkrystallisirt, wobei es in schwach citronengelben Nadeln erhalten wurde. Schnell erhitzt lag der Schmelzpunkt bei 126—127 °. Typ, Mischung und Körper schmolzen alle bei derselben Temperatur. Durch wenig Eisenchlorid wurde die alkoholische Lösung dunkelblau, und durch mehr Eisenchlorid grün gefärbt; während beim Kochen Nitrosobenzolgeruch auftrat. Mit saurer Bichromatlösung erwärmt, erzeugt es Nitrosobenzol. Erwärmt mit Eisessig und α-Naphtylamin trat Rotfärbung ein. In Aetzalkalien löste es sich etwas schwierig mit gelber Farbe auf. Ueberhaupt ergab sich eine völlige

[1]) *Blaskopf*, Dissertation, Basel 1896, pag. 42; Berl. Ber. **29**, 103, und **30**, 2283.

Identität mit dem auf gewöhnlichem Wege dargestellten Phenylazohydroxyanilid.

Analyse:

0,0966 g Substanz: 18 ccm N (24°, 716 mm)
$C_{12}H_{11}N_3O$. Ber.: 19,71 % N.
Gef.: 19,62 % N.

Oxydation von p-Toluidin zu p-Tolylhydroxylamin.

Eine Lösung von 10 g p-Toluidin in 100 ccm Aether wurde zusammen mit 50 g zerschlagenem Eis in einen Scheidetrichter gebracht und mit 25 ccm *Caro*scher Lösung — enthaltend 0,15 g Sauerstoff — langsam und unter beständigem Schütteln versetzt. Geschüttelt wurde etwa 5 Minuten. Der grüngefärbte Aether wurde mit Wasser gewaschen und dann mit 110 ccm Normalsalzsäure durchschüttelt. Der Aether enthielt dann noch 0,4 g p-Nitrosotoluol vom Schmelzpunkt 48,5°. Die mit Aether gewaschene Salzsäure wurde mit einer Diazobenzolchloridlösung, dargestellt durch Diazotirung von 2 g Anilin, gelöst in 30 ccm Normalsalzsäure, mittelst 0,9 g Natriumnitrit, versetzt. Das Reaktionsgemisch trübte sich sofort. Ein Luftstrom wurde zur Entfernung des Aethers eine halbe Stunde durchgeblasen und die voluminösen, gelben, krystallinischen Flocken darauf abgesaugt. Die getrocknete Substanz wog 0,2 g. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin wurden citrongelbe, seideglänzende, bei 124° schmelzende Nadeln erhalten, die in alkoholischer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine blaue und mit viel Eisenchlorid eine grüne Färbung gaben. Der Körper war in allen Eigenschaften voll-

kommen identisch mit dem aus p-Tolylhydroxylamin und Diazobenzolchlorid dargestellten Phenylazohydroxy-p-toluid.

Oxydation von o-Toluidin zu o-Tolylhydroxylamin.

Analog den übrigen Oxydationen wurden 10 g o-Toluidin in ätherischer Lösung und unter Eiskühlung oxydirt mit 25 ccm *Caro*scher Lösung, welche 0,15 g aktiven Sauerstoff enthielten. Geschüttelt wurde circa 5 Minuten. Der grün gefärbte Aether wurde mit 110 ccm Normalsalzsäure behandelt und die salzsaure Lösung dann in bekannter Weise mit einer Diazobenzolchloridlösung versetzt und weiter behandelt.

Die Ausbeute an Phenylazohydroxy-o-toluid war ziemlich gering. Aus Ligroin und Alkohol umkrystallisirt, wurden fast farblose (schwach gelbliche), seidenglänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 79 bis 79,5 ° lag. Auch diese Verbindung giebt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine blaue Färbung, welche beim Hinzufügen von mehr Eisenchlorid in Grün übergeht.

Notizen zur Darstellung der Caroschen Flüssigkeit.

Die zur Ueberführung von Anilin und dessen Homologen in die zugehörigen Hydroxylamine angewandte Oxydationsflüssigkeit wurde nach den Angaben von *H. Caro* folgendermassen dargestellt:

In 20 g reine, concentrirte Schwefelsäure wurden unter stetem Rühren und guter äusserlicher Kühlung 18 g fein gepulvertes Kaliumpersulfat eingetragen. Nach einigem Stehen entnimmt man dem Gemisch eine Probe und neutralisirt, nach dem Lösen in Eiswasser, mit Soda.

Setzt man jetzt Anilinwasser hinzu, so darf neben dem Nitrosobenzol keine braune Färbung oder Fällung entstehen, sonst ist noch unangegriffenes Persulfat vorhanden und das Gemisch muss noch länger sich selbst überlassen werden. Nachdem obige Probe richtig verläuft, trägt man unter kräftigem Rühren zerstossenes Eis ein und neutralisirt die zwischen 0° und —5° zu haltende Lösung mit festem Kalium- resp. Natriumcarbonat. Es ist jedoch vorteilhafter, das Natriumcarbonat vorher in einem Mörser mit wenig Wasser anzureiben, um unangenehme Klumpenbildung zu vermeiden. Die neutralisirte Lösung lässt man einige Zeit stehen, saugt dann das abgeschiedene Kalium- resp. Natriumsulfat ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach.

Bestimmung des Sauerstoffgehaltes. [1])

Zur Bestimmung des Gehaltes an activem Sauerstoff stellt man zunächst das Volumen fest, entnimmt dann mit einer Pipette 2 ccm und lässt diese zu 10 ccm einer eingestellten *Mohr*schen Salzlösung hinzufliessen. Nunmehr versetzt man mit 150 ccm heissen Wassers und titrirt sofort mit einer eingestellten Permanganatlösung zurück.

Zum Beispiel: Aus einem Ansatz von 18 g Persulfat wurden 110 ccm Flüssigkeit erhalten, 2 ccm derselben werden zu 10 ccm *Mohr*scher Salzlösung [2]) gegeben und verbrauchten zum Rücktitriren 1,4 ccm $KMnO_4$.

10 ccm der *Mohr*schen Salzlösung entfärbten 13,55 ccm $^1/_{10}$ Normal-Permanganatlösung, deren Titer 1,288 betrug.

[1]) *Le Blanc* und *Eckhardt*, Z. f. Elektrochemie 1899, 536.

[2]) 70 g Eisenoxydulammoniumsulfat, 250 ccm concentrirte Schwefelsäure zum Liter.

(13,55 — 1,4) × 1,288 = 15,65 ccm $^1/_{10}$ Normallösung und 15,65 × 0,0008 = 0,01252 g Sauerstoff sind in 2 ccm der Lösung enthalten. Die 110 ccm enthielten daher 0,6886 g activen Sauerstoff.

Die Lösung muss im Eisschrank aufbewahrt und vor dem Gebrauch stets wieder neutralisirt werden.

——×——

III.

Ueber β-Phenylhydroxylamin.

Zur Kenntnis des β-Phenylhydroxylamins.

Theoretischer Teil.

Nach der Darstellung des β-Phenylhydroxylamins durch *Bamberger*[1]) und durch *Wohl*[2]) sind von *Bamberger* und seinen Schülern verschiedentlich Versuche gemacht worden die Ester derselben darzustellen; in allen Fällen aber ohne Erfolg.

Blaskopf[3]) und *Hindermann*[4]) haben beide Esterificationsversuche unternommen, und zwar wandte ersterer Jodmethyl und letzterer Diazomethan als Methylirungsmittel an. Bei Anwendung von Jodmethyl trat nach den Angaben von *Blaskopf* nur eine völlige Zersetzung des Hydroxylamins in Azo- und Azoxybenzol ein, während *Hindermann* bei Anwendung von Diazomethan zu einem wohlkrystallisirten Körper gelangte, welcher die charakteristische Eisenreaktion der β-dialkylirten Hydroxylamine zeigte, dessen Constitution er aber nicht aufgeklärt hat.

---

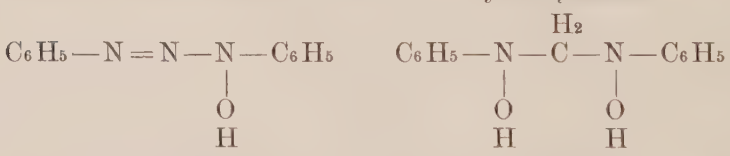
[1]) Berl. Berichte **27**, 1347, 1548.
[2]) Berl. Berichte **27**, 1432.
[3]) Dissertation, Basel 1896.
[4]) Dissertation, Zürich 1896.

Da die erwähnten Versuche zu keinem entscheidenden Resultat geführt hatten, so wurden weitere Esterificationsversuche unternommen, und zwar wurden die *Hindermann*schen Versuche zunächst nochmals wiederholt, da es schien, als wenn die Diazomethanmethode am schnellsten zum Ziele führen würde.

Diazomethan und β-Phenylhydroxylamin

wirken unter den von *Hindermann* angegebenen Bedingungen aufeinander ein, indem der oben erwähnte schön krystallisirende Körper entsteht, der durch seine Fähigkeit, in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine rotviolette Farbe zu erzeugen, beweist, dass er zur Klasse der β-dialkylirten Hydroxyamine gehört, da nach bisherigen Erfahrungen nur diesen die Fähigkeit zukommt, mit Eisenchlorid derartig gefärbte Lösungen zu liefern. β-dialkylirte Hydroxylamine, welche diese Eigenschaft besitzen, sind:

Phenylazohydroxyanilid und Methylendiphenylhydroxylamin



Obige Annahme hat sich in der That als richtig herausgestellt, denn beim näheren Studium ergab sich, dass der Körper sowohl in seinen Eigenschaften als auch in seiner Zusammensetzung vollkommen identisch ist mit dem Methylendiphenylhydroxylamin, welches von *Bamberger*[1]) zuerst durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenylhydroxylamin dargestellt wurde.

[1]) Beschrieben ist diese Darstellungsmethode in der Dissertation von *Blaskopf*, Basel 1896.

Dieses war ein ganz unerwartetes Resultat, denn nach den Erfahrungen von *v. Pechmann*, dem Entdecker des Diazomethans, wirkt letzteres auf Amido- und Hydroxylverbindungen gewöhnlich so ein, dass die Amido- resp. Hydroxylgruppen methylirt werden, wie die folgenden Fälle beweisen:

1. $R\,C\,O\,O\,H + C\,H_2\,N_2 = R\,C\,O\,O\,C\,H_3 + N_2.$
2. $C_6\,H_5\,O\,H + C\,H_2\,N_2 = C_6\,H_5\,O\,C\,H_3 + N_2.$
3. $C_6\,H_5\,N\,H_2 + C\,H_2\,N_2 = C_6\,H_5\,N\,H\,(C\,H_3) + N_2.$

Die Fähigkeit der Methylengruppe des Diazomethans, zwei Hydroxylaminmoleküle an sich zu fesseln, repräsentirt somit eine neue Condensationsart dieses Körpers.

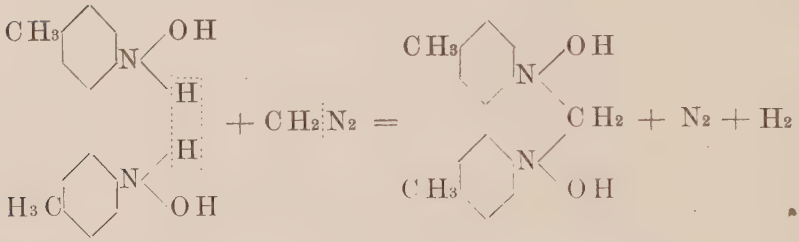
Der Vorgang muss folgendermassen formulirt werden:

$$2\,C_6H_5NHOH + CH_2N_2 =$$

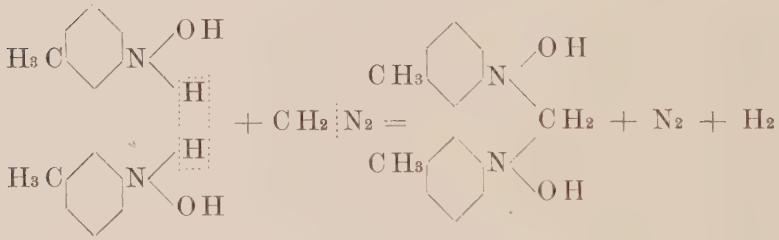
$$= C_6H_5\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle O}{N}} - \underset{\displaystyle H_2}{C} - \overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle O}{N}} - C_6H_5 + H_2 + N_2.$$

Wie man sieht, werden die zwei Imidowasserstoffatome durch die Methylengruppe verdrängt; die Reaktion muss daher von Reductionserscheinungen begleitet sein, was auch der Fall ist, da sich in dem Reaktionsgemisch stets die dem Hydroxylamin zugehörige Amidoverbindung nachweisen lässt. Um zu prüfen, ob der obigen Reaktion allgemeine Gültigkeit zukommt, wurde auch die Einwirkung von Diazomethan auf die andern Hydroxylamine einer nähern Untersuchung unterzogen. Hierbei zeigte es sich aber, dass die einzelnen Hydroxylamine verschiedentlich mit Diazomethan reagiren.

Während sich p- und m-Tolylhydroxylamin dem Phenylhydroxylamin anschliessen:

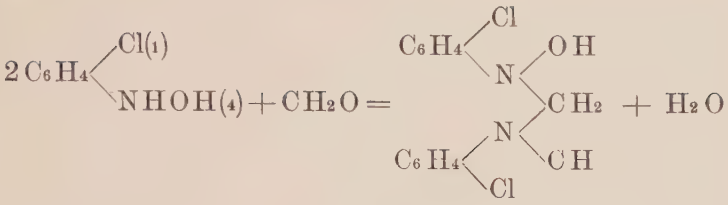


p-Tolylhydroxylamin

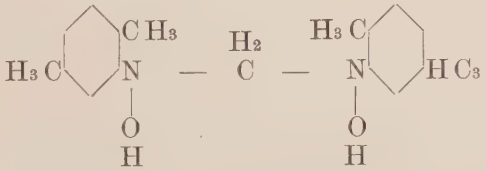


m-Tolylhydroxylamin

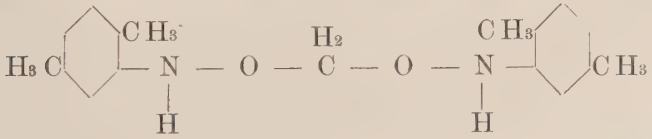
giebt das p-Chlorphenylhydroxylamin kein Condensationsprodukt, sondern das Hydroxylamin geht allmählich in Di-p-dichlorazoxybenzol über. Diese Unfähigkeit des p-Chlorphenylhydroxylamins, mit Diazomethan zu reagiren, kann nur dem Einfluss des Chloratomes zugeschrieben werden, denn Methylen-dichlorphenylhydroxylamin ist ein ziemlich beständiger Körper, der sich durch Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und dem zugehörigen Hydroxylamin mit Leichtigkeit darstellen lässt:



Anderseits liefert das p-Xylolhydroxylamin einen Körper, der, wie die Analyse beweist, die Zusammensetzung eines Methylendihydroxylamins besitzt, dem aber die charakteristische Eisenreaktion des Methylendiphenylhydroxylamins nicht zukommt; derselbe kann, nach bisherigen Erfahrungen zu urteilen, also kaum die Gruppe R_2NOH enthalten. Da aber alle übrigen Eigenschaften dieses Körpers mit denen anderer Methylendihydroxylamine übereinstimmen — denn er zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse, besitzt weiterhin zugleich schwach saure und schwach basische Eigenschaften, spaltet, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, Formaldehyd ab und liefert beim Kochen mit *Fehling*scher Lösung einen intensiven Nitrosobenzolgeruch — so kann ausser der Constitutionsformel:



noch folgende Möglichkeit in Betracht gezogen werden:



Da dem letztern Körper jedoch — mit Ausnahme der Eisenreaktion — alle Eigenschaften des erstern zukommen würden, so kann man auf Grund der bisherigen Beobachtungen unmöglich die Richtigkeit der einen oder der andern Formel behaupten.

Die Resultate dieser Versuche zeigen, dass sich bei Anwendung von Diazomethan keine Methylirung der Hydroxylamine erzielen lässt.

An dieser Stelle mögen noch die bei Einwirkung von Diazomethan auf Hydroxylamine sich bildenden Diazomethanflocken mit wenigen Worten erwähnt werden. Wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, bildet sich beim Arbeiten mit Diazomethan stets eine stickstoff- und sauerstofffreie Substanz, welche immer denselben Schmelzpunkt besitzt, ganz gleichgültig, aus was für einer Hydroxylaminlösung sich dieselbe ausgeschieden hat. Die Analyse deutet darauf hin, dass der Körper gemäss der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ constituirt ist. Derselbe wäre somit ein Polymethylen; doch wäre es auch möglich, dass die Substanz die Formel $C_n H_{2n+2}$ besitzt, da dieselbe bei einem Prozess, der von Wasserstoffabspaltung begleitet war, entstanden ist. Die Analyse würde bei hochmolekularer Zusammensetzung nur schwerlich entscheiden lassen, welcher Reihe der Körper angehört, doch deutet die Bildung desselben durch Zersetzung reiner Diazomethanlösungen [1]) darauf hin, dass die Substanz thatsächlich ein Polymethylen ist.

Jodmethyl und β-Phenylhydroxylamin.

Da die Esterificationsversuche mit Diazomethan ein negatives Resultat lieferten, so wurden zunächst noch-

[1]) Vergl. auch die nach Abschluss dieses Abschnittes erschienenen Mitteilungen von *v. Pechmann*, Berl. Ber. **31**. 2643.

mals die *Blaskopf*schen Jodmethylversuche wiederholt, wobei ein Resultat erzielt wurde, das von dem *Blaskopfs* etwas verschieden war.

Phenylhydroxylamin mit Jodmethyl in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, zersetzt sich zum grössten Teil in Azoxybenzol und Anilin, während ein kleiner Teil in Monomethylanilin übergeht. Hält man die Reaktionstemperatur aber zwischen 60 und 70°, wo dem Hydroxylamin weniger Gelegenheit gegeben ist, sich zu zersetzen, so entsteht Monomethylanilin in grosser Menge. Das Monomethylanilin konnte durch Ueberführung in p-Nitrosomethylanilin nach der *Fischer-Hepp*schen[1]) Methode mit aller Sicherheit identificirt werden. Die Entstehung des Monomethylanilins deutet mit Sicherheit auf eine zunächst stattfindende Methylirung des Hydroxylamins hin:

$$C_6H_5N\overset{H}{O}H + CH_3J = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\OH_3\end{matrix} + HJ$$

Das entstehende Methylhydroxylamin wird aber sofort durch die gebildete Jodwasserstoffsäure zu Monomethylanilin reducirt, genau wie Dimethylanilinoxyd durch Jodwasserstoffsäure zu Dimethylanilin[2]) reducirt wird:

$$C_6H_5N(CH_3)OH + 2HJ = C_6H_5NH(CH_3) + H_2O + J_2$$

$$C_6H_5N(CH_3)_2O + 2HJ = C_6H_5N(CH_3)_2 + H_2O + J_2$$

Das entstehende Jod bewirkte dann die Bildung von schmierigen Produkten, welche keine Untersuchung

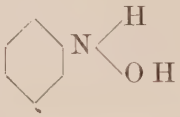
[1]) Berl. Berichte, **19**, 2991.

[2]) Vergl. Abschn.: Ueber die Oxydation aromatischer Basen, pag. 32.

zuliessen, wahrscheinlich aber aus Perjodiden resp. jodhaltigen Zersetzungsprodukten des Phenylhydroxylamins bestanden.

Natriumphenylhydroxylamin und Jodmethyl.

Das Phenylhydroxylamin enthält gemäss der Constitutionsformel



eine Hydroxylgruppe, deren Wasserstoffatom durch Metall ersetzbar sein sollte. In der That kommen dem Phenylhydroxylamin schwach saure Eigenschaften zu; die entstehenden Metallsalze werden jedoch sofort durch die Wirkung des Wassers zersetzt. Schliesst man aber jede Spur von Wasser aus, so gelingt es, durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine ätherische Hydroxylaminlösung, das

Natriumphenylhydroxylamin

in reinem Zustande darzustellen. Dasselbe scheidet sich bei der Entstehung unter Wasserstoffentwicklung in schönen Krystallen aus, welche aber durch Feuchtigkeit sofort zersetzt werden, so dass bei der Isolirung besondere Vorsichtsmassregeln ergriffen werden müssen, um ein reines Salz zu erhalten. Der Darstellung und der Analyse gemäss kommt dem Natriumphenylhydroxylamin die folgende Formel zu:

$$C_6H_5NH(OH) + Na = C_6H_5NH(ONa) + H$$

Natriumphenylhydroxylamin.

Es schien nun, als wenn die Ueberführung des Natriumsalzes in den Methylester des Hydroxylamins sich durch Einwirkung von Jodmethyl mit Leichtigkeit bewerkstelligen lassen müsste; aber bei den — allerdings nur in kleinem Massstabe — unternommenen Versuchen konnte keine Einwirkung des Jodmethyls auf das Natriumsalz beobachtet werden. Da jedoch grössere Mengen des letzteren sehr schwer zu isoliren sind, so musste von weiteren Versuchen Abstand genommen werden.

Da somit alle Versuche, auf direktem Wege einen Methylester des Hydroxylamins darzustellen, fehlgeschlagen waren, so wurde schliesslich noch ein Versuch gemacht, auf indirektem Wege zum Ziele zu gelangen. Zu diesem Zweck wurde durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester auf β-Phenylhydroxylamin zunächst das noch unbekannte

N-Oxyphenylurethan

dargestellt:

$$2\ C_6H_5NHOH + ClCOOC_2H_5 =$$

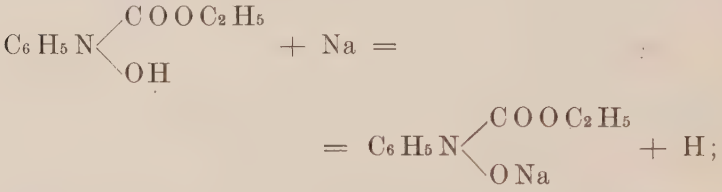
$$= C_6H_5N\begin{matrix}COOC_2H_5\\OH\end{matrix} + C_6H_5NH(OH)\cdot HCl$$

Die Constitution des N-Oxyphenylurethans konnte festgestellt werden durch Reduction zum Phenylurethan:

$$C_6H_5N\begin{matrix}COOC_2H_5\\OH\end{matrix} + H_2 =$$

$$= C_6H_5N\begin{matrix}COOC_2H_5\\H\end{matrix} + H_2O$$

Auch liefert dasselbe in ätherischer Lösung durch Einwirkung von metallischem Natrium unter Wasserstoffentwicklung ein Natriumsalz:

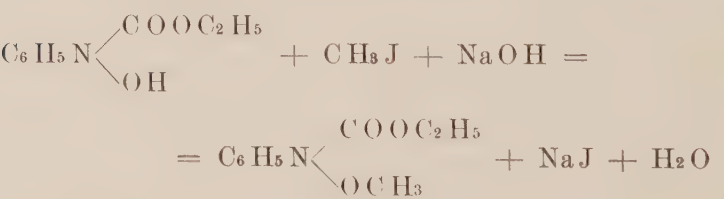


weiterhin zeigt es auch die für β-dialkylirte Hydroxylamine ($R_2 = N - OH$) charakteristische Eisenreaktion [1]). Im übrigen ist das N-Oxyphenylurethan ein gut krystallisirender und sehr beständiger Körper, der, mit Alkalien gekocht, Nitrosobenzol abspaltet.

Durch Methylirung nach der bewährten Methode von *Japp* und *Klingemann* [2]) liess sich aus dem N-Oxyphenylurethan mit Leichtigkeit das

N-Methoxyphenyläthylurethan

darstellen. Dasselbe ist ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges Oel, welches mit Eisenchlorid keine Farbreaktion liefert. Seine Constitution geht aus der Analyse wie aus der Darstellungsweise hervor:

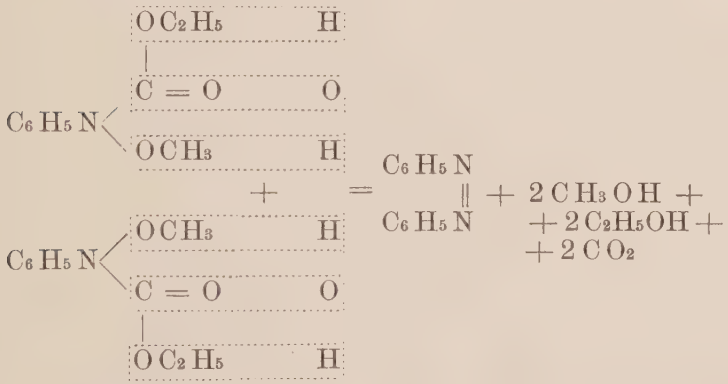


[1]) Vergl. Dissertation von *Blaskopf:* Methylendiphenylhydroxylamin; sowie in dieser Abhandlung das Kapitel über Diazomethan und Phenylhydroxylamin, pag. 152.

[2]) Annalen **247**, 190.

Es war nun zu hoffen, dass es durch Verseifung gelingen würde, aus dem N-Methoxyphenylurethan α-Methyl-β-phenylhydroxylamin darzustellen, aber leider war dessen Darstellung auch auf diesem Wege nicht möglich, obgleich das gewünschte Produkt in aller Wahrscheinlichkeit intermediär entstand.

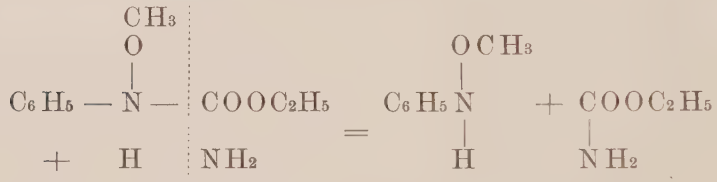
Durch Behandeln mit alkoholischem Natron findet sowohl in der Wärme als auch in der Kälte eine vollkommene Zersetzung statt und das einzig fassbare Endprodukt ist Azobenzol, welches wohl aus intermediär gebildetem Methylphenylhydroxylamin resp. Phenylhydroxylamin entstanden ist. Die Bildung des Azobenzols lässt sich folgendermassen formuliren:



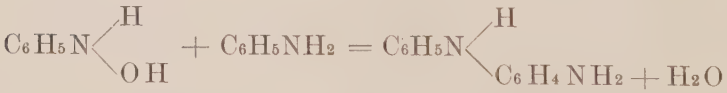
Wendet man an Stelle von Natronhydrat kaltes, concentrirtes Ammoniakwasser an, so finden sich nach längerem Stehen — neben unveränderter Substanz — die folgenden Reaktionsprodukte vor:

1. Aethylurethan;
2. Azobenzol, grosse Mengen;
3. p-Amidodiphenylamin, geringe Mengen;
4. p-Amidophenol (?).

Die Entstehung von Aethylurethan, welches durch Vergleich mit einem Typ und durch die Analyse identificirt wurde, deutet darauf, dass der Spaltungsprocess in dem gewünschten Sinne verlaufen ist:



Anderseits beweist das Hauptreaktionsprodukt: Azobenzol, dass der Methylester durch Ammoniak weiter zersetzt worden ist, indem wohl zunächst Phenylhydroxylamin gebildet wurde. Eine Stütze dafür, dass sich letzterer Körper intermediär gebildet hat, findet sich in dem Auftreten der beiden anderen Reaktionsprodukte; denn p-Amidophenol ist ein Umlagerungsprodukt des Phenylhydroxylamins und p-Amidodiphenylamin entsteht nach den Untersuchungen von *Bamberger* und *Lagutt* [1]) durch Condensation von Hydroxylamin mit Anilin:



Wie der Reaktionsverlauf beweist, ist die Darstellung eines Methylesters des Phenylhydroxylamins auch auf diesem Wege nicht möglich.

[1]) Dissertation von *Lagutt*. Basel 1898.

Experimenteller Teil.

Phenylhydroxylamin und Jodmethyl.

1. Versuch.

In einem Hartglasrohr wurden 3 g Phenylhydroxylamin mit 3,9 g Jodmethyl und 30 ccm trockenem Aether eingeschmolzen und das Rohr drei Stunden im Wasserdampf erhitzt. Nach dem Erkalten des Rohres zeigte sich in demselben nur ein schwacher Gasdruck. Der Inhalt der Röhre hatte sich in zwei rotgelb gefärbte Schichten getrennt, einer leicht beweglichen, ätherischen und einer dickflüssigen, öligen, welche sich am Boden abgesetzt hatte. Ausserdem hatte sich eine geringe Menge fester Substanz an den Wandungen des Rohres abgesetzt.

Die ätherische Schicht wurde durch ein Filter abgegossen und die in Aether unlöslichen festen und flüssigen Substanzen mehrmals gründlich mit trockenem Aether nachgewaschen. Die ätherische Lösung wurde dann eingedunstet und das hinterbleibende braune Oel kalt aufgestellt. Nach kurzer Zeit erstarrte dasselbe vollständig zu einer krystallinischen Masse, welche auf Thon aufgetragen wurde. Hiernach wurde dieselbe in heissem Ligroin gelöst, die Lösung filtrirt und eingedunstet. Nunmehr wurden 1,5 g eines in gelben Nadeln krystallisirenden Körpers erhalten, welcher bei 35,5—36° schmolz und sich mit Azoxybenzol vollkommen identisch erwies.

Der in Aether unlösliche Röhreninhalt wurde mit schwacher Salzsäure behandelt, bis letztere nichts mehr aufnahm. Die filtrirte salzsäure Lösung wurde dann mit Natriumbicarbonat neutralisirt und rasch ausgeäthert.

Der über geglühtem Natriumsulfat getrocknete Aether lieferte beim Einengen 0,75 g eines basischen Rückstandes, welcher in verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe vollkommen löslich war und folgende Reaktionen zeigte:

1. In Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorid versetzt, erschien in der Kälte eine gelbe und nach kurzer Zeit eine intensiv blaue Farbe. Beim Kochen der Lösung trat Chinongeruch auf.

2. Zusatz von Natronlauge zur salzsauren Lösung rief, abgesehen von einer öligen Abscheidung, keine Trübung hervor und beim Kochen trat kein Nitrobenzolgeruch auf. Unverändertes Hydroxylamin war somit nicht zugegen.

3. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumnitrit trat nach kurzer Zeit eine Trübung und dann ein Niederschlag auf. Beim Eingiessen der diazotirten Lösung in alkalisches β-Naphtol trat Rotfärbung ein und rote Flocken schieden sich aus (Gegenwart eines Amido- und vielleicht auch eines Imido-Körpers).

4. Tropfenweiser Zusatz einer verdünnten Chlorkalklösung zur wässerigen Lösung der Base rief eine starke Violettfärbung hervor (Anilin).

Da es wahrscheinlich war, dass der Rückstand Anilin und Methylanilin enthielt, so wurde derselbe zunächst mit Dampf behandelt, bis ein Tropfen des Destillates nach dem Diazotiren nicht mehr mit α-Naphtol kuppelte. Hierauf wurde das Destillat ausgeäthert, der Aether eingedunstet und der ölige Rückstand in Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wurde diazotirt und rasch ausgeäthert [Aether I]. Die ausgeätherte Lösung wurde dann sofort in alkalisches β-Naphtol gegossen, worauf momentan in dichten Flocken ein roter Farbstoff

ausfiel, welcher nach einigem Stehen abgesaugt und mit alkalischem Wasser gewaschen wurde. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz derselbe bei 130° (Benzolazo-β-naphtol schmilzt bei 131°).

Der Aether I musste das Methylanilin, falls dasselbe zugegen, als Nitrosomethylanilin enthalten. Beim Eindunsten des getrockneten Aethers wurde in der That wenig eines gelben, nitrosoartig riechenden Oeles erhalten, welches, mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, beim Uebersättigen mit Natronlauge eine intensive Blaufärbung lieferte (*Liebermann*sche Reaktion). Zum Nachweis des Nitrosomethylanilins wurde dasselbe in p-Nitrosomethylanilin [1]) übergeführt. Hierzu wurde das Oel in wenig Aether gelöst und mit der vierfachen Menge, mit Salzsäuregas gesättigtem, Alkohol übergossen. Die Lösung färbte sich nach kurzer Zeit orange; da sich das salzsaure Salz aber auch nach längerem Stehen nicht abscheiden wollte, so wurde es mit trockenem Aether ausgefällt und mit Aether-Alkohol nachgewaschen. Das erhaltene Chlorhydrat wurde in Wasser gelöst und Ammoniak zugesetzt, worauf sich sofort schöne blaue Krystalle abschieden. Aus Benzol umkrystallisirt, schmolzen sie bei 118° (p-Nitrosomethylanilin schmilzt bei 118°). Um die Identität mit p-Nitrosomethylanilin ausser Frage zu setzen, wurde eine geringe Menge der Substanz mit Zinkstaub und Salzsäure reducirt und das Filtrat mit wenig Schwefelwasserstoffwasser und einer Spur Eisenchlorid versetzt; nach wenigen Augenblicken trat die zu erwartende dunkelblaue Färbung ein (Thioninreaktion).

Ein Teil des Röhreninhalts war weder in Aether noch in verdünnter Salzsäure löslich, die Menge der un-

[1]) *Fischer* und *Hepp*, Berl. Ber. **19**, 2991.

löslichen Substanz war aber nicht bedeutend. Dieselbe bildete eine schmierige rotbraune Masse, die stark jodhaltig war. Da die Wahrscheinlichkeit vorlag, dass dieser Rückstand ein Perjodid darstellte, so wurde er mit schwefliger Säure behandelt, aber auch nach längerer Einwirkungsdauer konnte keine Zersetzung constatirt werden.

Resultat: Die Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylhydroxylamin verläuft bei 100° in der Hauptsache so, dass der grössere Teil des Hydroxylamins sich unter Wasserabspaltung und Oxydation zu Azoxybenzol umlagert, während gleichzeitig ein anderer Teil zu Anilin reducirt wird. Ein Teil des Phenylhydroxylamins wird auch methylirt, das entstehende Methylhydroxylamin ist aber bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure nicht beständig, sondern wird Methylanilin reducirt.

Phenylhydroxylamin und Jodmethyl.

2. Versuch.

5 g Phenylhydroxylamin (1 Molekül) wurden mit 13 g Jodmethyl (2 Moleküle) in ein Rohr eingeschmolzen und drei Stunden lang auf 60—70° erwärmt.

Der Rohrinhalt bildete eine tiefrotbraune Flüssigkeit, welche *Fehling*sche Lösung nicht mehr reducirte. Der Rohrinhalt wurde in einem Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure und Aether durchschüttelt. Die getrennten Schichten wurden dann mit Aether resp. Salzsäure gewaschen und die Waschflüssigkeiten mit den zugehörigen Lösungen vereinigt [Säurelösung I und Aether I].

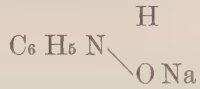
Säurelösung I wurde alkalisirt — wobei eine milchige Trübung und Monomethylanilingeruch auftrat — und ausgeäthert [Aether II].

Aether I wurde zunächst mit schwacher Natronlauge gewaschen, diese nahm aber nichts auf; dann wurde die ätherische Schicht mit wenig schwefliger Säure behandelt, wobei sich sehr wenig eines braunen schmierigen Harzes abschied, und schliesslich mehrmals mit Wasser gewaschen. Der getrocknete Aether lieferte eine nach Jodmethyl riechende Flüssigkeit, welche nach Verdunstung des Jodmethyls eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung hinterliess. Diese zeigte nach dem Waschen mit wenig Alkohol den constanten Schmelzpunkt von 36°. Die Substanz stellte also Azoxybenzol dar.

Aether II liefert 2,3 g eines schwarzbraunen Oeles, welches nach Monomethylanilin roch und sich in Säuren leicht löste. Die salzsaure Lösung gab, mit Nitrit versetzt, ein nitrosaminartig riechendes Oel. Das ganze Oel wurde jetzt in Salzsäure aufgenommen und bei 0° mit Natriumnitrit versetzt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde. Die Lösung wurde dann ausgeäthert, wobei 2 g Nitrosomethylanilin erhalten wurden. Die ausgeätherte Lösung gab, in alkalisches α-Naphtol eingegossen, eine tiefrote Färbung [Anilin ?].

Resultat: Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Phenylhydroxylamin unterhalb 70° verläuft der Process fast genau so, wie bei höherer Temperatur — siehe Versuch I —, jedoch ist die Menge des gebildeten Monomethylanilins eine viel grössere.

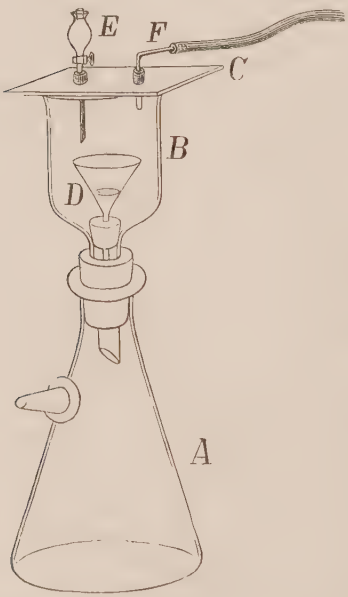
Natriumphenylhydroxylamin



In 50 ccm absoluten Aether werden 0,5 g Natriumdraht eingetragen, und sobald die zunächst eintretende

geringe Wasserstoffentwicklung vorüber ist, wird eine Lösung von 5 g Phenylhydroxylamin in 10 ccm Aether hinzugefügt. Vor dem Gebrauch muss das angewandte Hydroxylamin einige Zeit im Vacuumexsiccator getrocknet werden.

Die Reaktion beginnt fast momentan unter Wasserstoffentwicklung und unter Abscheidung des Natriumsalzes in Form eines weissen, fein krystallinischen Pulvers. Mit der Zeit bilden sich auf dem Natrium Krusten, welche man mit einem Glasstabe vorsichtig zerdrücken muss, damit die Reaktion zu Ende gehen kann. Nach mehrtägigem Stehen werden die letzten Spuren von unverändertem Natrium verschwunden sein.



Da das Natriumsalz durch Feuchtigkeit und Kohlensäure sofort verändert wird, so muss man beim Abfiltriren desselben die Vorsicht beobachten, diese vollständig auszuschliessen. Hierzu hat sich der nebenstehende Apparat als ganz zweckmässig erwiesen:

A ist ein ½ Liter Saugflasche, B ein nutschenähnliches Glasgefäss — mit aufgeschliffenem Deckel C, in welches ein kleiner Trichter D eingesetzt werden kann. Der Deckel C ist doppelt durchbohrt: in die eine Durchbohrung wird ein kleiner Scheidetrichter E eingesetzt, während durch die andere

(F) trockene und kohlensäurefreie Luft zugeführt wird. Der Apparat wird so gebraucht, dass man auf den mit einer Saugplatte versehenen Trichter D so rasch wie möglich das Natriumsalz bringt und dann sofort durch Aufsetzen des Deckels C feuchte Luft ausschliesst. Verbindet man nunmehr die Saugflasche mit der Vacuumpumpe, so wird nur trockene Luft bei F einströmen. Vermittelst des Trichters E lässt sich das Salz mit trockenem Aether leicht von der anhaftenden Mutterlauge befreien. Nach dem Auswaschen bringt man das Salz so rasch wie möglich auf Thon und lässt den anhaftenden Aether im Vacuumexsiccator verdunsten.

Das Natriumphenylhydroxylamin stellt in trockenem Zustande ein weisses, leichtes Pulver dar. Trocken ist es an der Luft etwas beständiger, doch geht die weisse Farbe durch Luftfeuchtigkeit bald in Gelb über, indem gleichzeitig Nitrobenolgeruch auftritt. Mit Wasser übergossen, findet fast augenblicklich Zersetzung statt, indem sich die Lösung milchig trübt und Nitrobenzolgeruch hervortritt. Dieselbe Erscheinung tritt auch auf, wenn man Phenylhydroxylamin mit Natronlauge zusammenbringt.

Analyse:

Beim Abrauchen mit Schwefelsäure gaben 0,2164 g Substanz 0,1206 g Na_2SO_4.

C_6H_6NONa. Ber.: 17,57 % Na.
Gef.: 18,07 % Na.

Natriumphenylhydroxylamin und Jodmethyl.

0,5 g des Natriumsalzes werden mit 5 g trockenem Jodmethyl in einem Glasrohr eingeschmolzen und drei

Tage in der Schüttelmaschine geschüttelt. Eine Reaktion schien nicht stattzufinden. Der Rohrinhalt wurde unter Benutzung des bei der Darstellung von Natriumphenylhydroxylamin beschriebenen Apparates abgesaugt und die auf dem Filter zurückbleibende Substanz mit natriumtrockenem Aether gewaschen [Substanz A]. Der Aether wurde mit schwach salzsaurem Wasser durchschüttelt und dann getrocknet [Aether I], während der salzsaure Auszug nach dem Alkalisiren ausgeäthert wurde [Aether II].

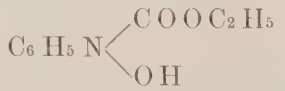
Substanz A bestand aus unverändertem Natriumphenylhydroxylamin, dem äusserst wenig Jodnatrium beigemengt war. Durch Wasserzusatz wurde die Substanz mit den für Natriumphenylhydroxylamin charakteristischen Zersetzungserscheinungen zerstört.

Aether I, der die neutralen Substanzen enthielt, lieferte sehr wenig eines gelblichen Oeles, welches nach einigem Stehen zu gelben Nadeln erstarrte, die nach dem Waschen mit wenig Petroläther bei 35—36° schmolzen und identisch waren mit Azoxybenzol.

Aether II lieferte nur eine Spur eines Oeles, welches keine charakteristischen Reaktionen zeigte.

Resultat: Das Entstehen eines Hydroxylaminesters konnte nicht nachgewiesen werden, da nur unverändertes Natriumphenylhydroxylamin und dessen Zersetzungsprodukt Azoxybenzol isolirt werden konnten.

n-Oxyphenylurethan



Zur Darstellung des Oxyphenylurethans wurden zu einer Lösung von 6,3 g Phenylhydroxylamin (2,1 Mole-

küle) in 100 ccm absolutem Aether, 3 g Chlorkohlensäureäthylester (1 Molekül) hinzugesetzt. Nach kurzer Zeit trübte sich die Lösung durch Ausscheidung von weissem, krystallinischem salzsaurem Phenylhydroxylamin. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde zwölf Stunden stehen gelassen, das salzsaure Salz abgesaugt und mit Aether nachgewaschen. Das Salz wurde zur Zurückgewinnung von unverändertem Hydroylamin in Wasser gelöst, mit Natriumbicarbonatlösung neutralisirt und das in Freiheit gesetzte Hydroxylamin ausgeäthert. Auf diese Weise wurden 2,5 g der Ausgangssubstanz zurückgewonnen. Die abgesaugte ätherische Lösung hingegen wurde im Scheidetrichter mit schwach salzsaurem Wasser durchschüttelt, um noch vorhandenes Phenylhydroxylamin zu entfernen, dann mit Wasser gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der eingedunstete Aether hinterliess ein hellgelbes Oel, welches, um etwa durch Zersetzung des Hydroxylamins gebildetes Azoxybenzol zu entfernen, mit Petroläther gewaschen wurde. Da aber auch das so gereinigte Oel selbst in einer Kältemischung nicht erstarren wollte, so wurde es unter vermindertem Druck destillirt. Bei einem Druck von 12 mm ging der grösste Teil des Kolbeninhalts zwischen 160 und 163 ° als ein grünlich-gelb gefärbtes Oel über. Das gereinigte Oel erstarrte nunmehr beim Stehen in der Kälte langsam aber vollständig zu einer gelblichen Masse. Zur Reinigung wurde dieselbe in so viel Ligroin gelöst, dass beim Abkühlen auf 25 ° keine ölige Abscheidung stattfand, und dann ein Stäubchen fester Substanz eingestreut, worauf sich das n-Oxyphenylmethan nach kurzem Stehen in wohlausgebildeten, weissen, stark glänzenden Krystallen ausschied. Nachdem die Substanz

krystallinisch erhalten worden war, wurde die Vacuumdestillation überflüssig, da man das Rohprodukt zur Reinigung nur in Ligroin zu lösen und durch Einstreuen von fester Substanz wieder auszufällen brauchte. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie.

Das n-Oxyphenylurethan krystallisirt in prachtvollen, weissen, seideglänzenden Prismen, deren Schmelzpunkt bei 47,5 ° liegt. Die Verbindung ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton und Benzol; schwer in Petroläther und Ligroin. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einer Spur Eisenchlorid, so erhält man eine prächtige, violette Färbung, welche bei Zusatz von viel Aether verschwindet. Löst man hingegen in Benzol oder Schwefelkohlenstoff und versetzt mit wässeriger Eisenchloridlösung, so nehmen diese Lösungsmittel beim Schütteln eine rote Färbung an. Zusatz von Aether bewirkt auch hier Farblosigkeit. In kaltem verdünntem Alkali ist die Verbindung leicht und unzersetzt löslich, beim Kochen trübt sich die Lösung, indem deutlicher Nitrobenzolgeruch auftritt.

Analyse:

0,1587 g Substanz: 0,3475 g CO_2; 0,0895 g H_2O.

$C_9H_{11}NO_3$. Ber.: 59,67 % C, 5,97 % H.

Gef.: 59,73 % C, 6,31 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach *Beckmann*scher Siedepunktsmethode:

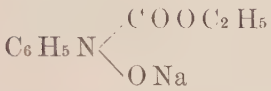
Lösungsmittel:

D = 18,028 g Chloroform. K = 36,6. $M = \frac{100 \cdot a \cdot K}{e \cdot D}$

a_1 =	0,1410 g	e_1 = 0,154 °	= 187
a_2 =	0,2540 g	e_2 = 0,282 °	= 182,9
a_3 =	0,3557 g	e_3 = 0,401 °	= 180,1

$C_9H_{11}NO_3$. Ber.: 181.

Natrium-n-oxyphenylurethan



In trockenen Aether bringt man 0,5 g Natriumdraht und 5 g Oxyphenylurethan. Sofort beginnt eine lebhafte Wasserstoffentwicklung und nach kurzer Zeit scheidet sich das Natriumsalz ab. Die Reaktion beschleunigt man durch vorsichtiges Abstossen der auf dem Natrium sich bildenden Krusten. Sobald alles Natrium verschwunden ist, filtrirt man das Salz ab und wäscht mit Aether nach.

Das Natrium-oxyphenylurethan wird in weissen, feinen Krystallen erhalten, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, tritt Blaufärbung ein.

Analyse:

Mit Schwefelsäure abgeraucht, lieferten 0,1191 g Substanz: 0,0412 g Na_2SO_4.

$C_9H_{10}NO_3Na$. Ber.: 11,34 Na.
Gef.: 11,22 Na.

Reduction des n-Oxyphenylurethans.

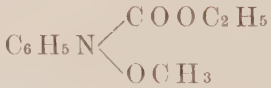
In einem kleinen Erlenmeyer wurden 0,5 g Oxyphenylurethan mit 5 ccm Eisessig übergossen und am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Mengen Zinkstaub eingetragen, und zwar wurde hiemit fortgesetzt, bis ein Tropfen des Reaktionsgemisches mit einem Tropfen Eisenchloridlösung keine Blaufärbung mehr gab, unveränderte Verbindung also nicht mehr vorhanden war. Nach beendeter Reaktion wurde der Kolbeninhalt

in Wasser eingegossen und mit Natronlauge neutralisirt. Hierauf wurde mit Dampf destillirt und das Destillat ausgeäthert. Das nach dem Einengen des getrockneten Aethers hinterbleibende fast farblose Oel erstarrte beim Reiben leicht zu einer weissen krystallinischen Masse, welche, in Ligroin gelöst, in langen, trimetrischen Prismen auskrystallisirte.

Die erhaltene Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin leicht löslich; Wasser löst sie in der Siedehitze. Der Schmelzpunkt liegt bei 51 °. Eine geringe Menge der Verbindung, in einem Glührörchen mit Phosphorpentoxyd erhitzt, verbreitet einen intensiven Phenylisocyanatgeruch.

Da bei Reduction von n-Oxyphenylurethan Phenylurethan entstehen sollte, so wurde die erhaltene Verbindung mit letzterem verglichen, wobei sich auch vollkommene Identität in den Eigenschaften, Reaktionen und dem Schmelzpunkte herausstellte.

n-Methoxy-phenylurethan



In einem Rundkolben wurden 15 g n-Oxyphenylurethan mit 50 ccm Methylalkohol und 15 g Jodmethyl versetzt. Der Kolben wurde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt und vermittelst eines Tropftrichters langsam eine Lösung von 3,5 g Kalihydrat in 75 ccm Methylalkohol eingetropft. Das Eintropfen nahm fünf Stunden in Anspruch, worauf noch weitere zwei Stunden erhitzt wurde. Nach dem Abdestilliren des Methylalkohols hinterblieb eine ölige Flüssigkeit neben einer reichlichen

Menge von Jodkalium. Zur Entfernung von letzterem wurde mit Aether übergossen und das Jodkalium abgesaugt. Das Gewicht desselben betrug 9,7 g. Die ätherische Lösung wurde zunächst zur Zurückgewinnung von unverändertem Oxyphenylurethan mehrmals mit verdünnter Natronlauge [A] durchschüttelt, dann wurde mit Wasser gewaschen und über geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Der Aether hinterliess ein gelbbraun gefärbtes Oel, welches nicht erstarren wollte. Zur Reinigung wurde es unter vermindertem Druck destillirt. Bei 124° und 12 mm Druck destillirte der grösste Teil des Oeles. Erhalten wurden 8 g reines Produkt.

Die alkalische Lauge A wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. In bekannter Weise konnten 3,5 g reines Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

Das n-Methoxy-phenylurethan konnte weder durch Anreiben mit Petroläther, noch durch Einstellen in eine Kältemischung zum Erstarren gebracht werden. Es stellt ein leichtflüssiges, gelbes Oel dar, welches in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Durch Kochen mit Eisenchlorid und verdünnten Säuren wird es nicht verändert; wässerige Alkalien zersetzen es jedoch bald unter Gelbfärbung.

Analyse:

0,2545 g Substanz: 0,5699 g CO_2, 0,155 g H_2O.

$C_{10}H_{13}NO_3$. Ber.: 61,53 C; 6,66 H.

Gef.: 61,8 C; 6,81 H.

Verseifung von n-Methoxyphenylurethan mit Natronhydrat.

0,5 g der Verbindung wurden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erwärmt, wobei sich nach kurzer

Zeit reichlich Kaliumcarbonat ausschied, während die gelbe Lösung gleichzeitig eine mehr rotgelbe Farbe annahm. Nach dem Abkühlen wurde das ausgeschiedene Kaliumcarbonat abfiltrirt und das Filtrat in Wasser eingetragen. Die so erhaltene trübe, alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde zunächst ausgeäthert [Aether I], dann angesäuert und nochmals ausgeäthert [Aether II]. Zur Trennung neutraler und basischer Substanzen wurde der Aether I mit salzsaurem Wasser ausgezogen, worauf er nur noch neutrale Substanzen enthielt [Aether I, A], während die basischen Substanzen dem salzsauren Auszuge mittelst Aether entnommen wurden [Aether I, B].

Aether I, A.

Derselbe lieferte nach dem Einengen ein Oel, welches zu einer gelbroten, krystallinischen Masse erstarrte. Gewicht derselben 0,24 g. Auf Thon aufgetragen und mit wenig Petroläther gewaschen, lieferte sie ein bei 68° schmelzendes Produkt, welches mit Azobenzol identisch war. Zum weiteren Nachweis wurde dasselbe in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub reducirt und so in Benzidin vom Schmelzpunkt 121,5—122° übergeführt.

Aus dem Aether I, B wurde eine geringe Menge eines Oeles isolirt, welches mit Chlorkalklösung eine deutliche Violettfärbung gab und auch seinen übrigen Eigenschaften nach Anilin zu sein schien. Ein strikter Beweis konnte aber wegen Substanzmangels nicht durchgeführt werden.

Aus dem Aether II konnten keine sauren Substanzen isolirt werden.

Resultat: Behandelt man n-Methoxyphenylurethan mit alkoholischem Kali (wie weitere Versuche gezeigt haben, bleibt es sich gleich, ob die Einwirkung in der Kälte oder in der Wärme verläuft), so findet eine vollständige Zersetzung statt und als Endprodukt erhält man fast quantitativ Azobenzol.

n-Methoxyphenylurethan und Ammoniak.

12,5 g n-Methoxyphenylurethan wurden zusammen mit 75 ccm bei 0 ° gesättigtem Ammoniakwasser in eine Capellarflasche eingeschmolzen und in die Schüttelmaschine eingespannt.

Nach vierzehntägigem Schütteln war ein bedeutender Teil des Oeles verschwunden, gleichzeitig hatte das restirende Oel eine orangerote und die wässerige Schicht eine hellgelbe Farbe angenommen. Sobald die Flasche aufgesprengt wurde, fing die klare, wässerige Schicht an, sich milchig zu trüben. Sie wurde daher sobald als möglich durch ein Nassfilter vom grössten Teil des roten Oeles befreit und die geringe Menge mit durchgegangenen Oeles durch einmaliges Ausäthern des Filtrates entfernt [Aether I]. Darauf wurde die wässerige Lösung noch zehnmal mit Aether extrahirt [Aether II]. Das in der Capellarflasche wie auf dem Filter zurückgebliebene Oel wurde in Aether aufgenommen und der Aether mit verdünnter Salzsäure extrahirt [Aether III]. Die Salzsäure, welche zunächst hellrot gefärbt war, trübte sich bald, indem sie violettrot wurde; sie wurde daher möglichst bald alkalisirt und ausgeäthert [Aether IV]. Beim Alkalisiren färbte sich die Flüssigkeit violett und der Aether nahm ebenfalls eine violette Farbe an. Schliesslich wurde

die alkalische Lösung nochmals angesäuert und nach Zusatz von überschüssiger Soda ausgeäthert [Aether V].

Aether I

hinterliess 1,6 g eines roten Oeles, welches auch nach längerem Stehen nicht völlig erstarrte. Es wurde daher mit Petroläther übergossen und die ungelöst bleibenden weissen Blättchen abgesaugt.

Die erhaltenen weissen Blättchen wogen 0,4 g und liessen sich durch Umkrystallisiren aus Ligroin leicht reinigen. Der Schmelzpunkt lag bei 49—49,5 °. Die Verbindung ist in kaltem Wasser und Alkohol spielend löslich und gleicht in ihrem Verhalten völlig dem Aethylurethan. Die Identität wurde durch einen Vergleich der Eigenschaften und der Schmelzpunkte, sowie durch die Analyse bestätigt.

Analyse:

0,1974 g Substanz: 28,6 ccm N (726 mm, 20,5 °).

$C_3H_7NO_2$. Ber.: 15,88 N.

Gef.: 15,73 N.

Der vom Aethylurethan abgesaugte Petroläther wurde eingedunstet. Nach längerer Zeit erstarrte der Rückstand völlig zu roten Krystallen von Azobenzol. Gewicht derselben 1 g. Die Identität mit Azobenzol ergab sich aus dem Schmelzpunkt 67,5 °, sowie aus der Ueberführbarkeit in Benzidin (Schm. P. 112 °). Das Letztere wurde erhalten durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung.

Aether II.

Der Aetherrückstand erstarrte völlig zu weissen Blättchen. Gewicht derselben 1,3 g. Aus Ligroin um-

krystallisirt. Schmelzpunkt 49—49,5°. In ihrem Verhalten völlig mit dem unter Aether I beschriebenen Aethylurethan übereinstimmend.

Aether III.

Das hinterbleibende rote Oel im Gewicht von 7,1 g wollte auch nach längerem Stehen nicht erstarren. Es enthielt neben n-Methoxyphenylurethan noch Azobenzol. Diese wurden durch Dampfdestillation getrennt, wobei 3,6 g Azobenzol erhalten wurden.

Aether IV

hinterliess 0,4 g eines halbfesten, braunen Körpers, welcher selbst in warmer, verdünnter Schwefelsäure nicht ganz löslich war. Die heisse schwefelsaure Lösung wurde von unlöslichem schwarzem Pulver durch Filtration befreit. Beim Erkalten schieden sich weisse Blättchen eines schwerlöslichen Sulfates aus; diese zeigten die folgenden Reaktionen:

1. In Wasser aufgenommen und mit Eisenchlorid versetzt, trat zunächst eine dunkelrote, dann eine blaugrüne Farbe auf und gleichzeitig schieden sich blaugrüne Flocken aus. Beim Kochen trat intensiver Chinongeruch auf. Die grünen Flocken blieben beim Kochen unverändert, aber die Flüssigkeit färbte sich gelb.

2. Auf Zusatz eines Tropfens verdünnter Natriumnitritlösung trat zunächst eine dunkelrote Farbe auf, die nach kurzer Zeit verblasste, indem die Flüssigkeit ganz hellgelb wurde. Eine Trübung trat nicht auf. In alkalisches α-Naphtol gegossen wurde eine intensiv rote Lösung erhalten.

3. Aus dem Sulfat wurde mittelst Alkali die freie Base abgeschieden und in Aether aufgenommen. Die

getrocknete Aetherlösung wurde mit trockenem Bleisuperoxyd versetzt, wobei Gelbfärbung eintrat (Ueberführung in Phenylchinondiimid). Die abfiltrirte ätherische Schicht wurde auf einem Uhrglas verdunstet und der Rückstand mit Eisessig betupft. Sofort trat eine tiefviolette Farbe auf, welche aber schnell missfarbig grünblau wurde.

Genau dieselben Reaktionen zeigt auch käufliches p-Amidodiphenylamin, mit welchem dieselben Reaktionen nebenher ausgeführt wurden, wobei irgendwelcher Unterschied nicht zu beobachten war.

Aether V

gab beim Verdunsten einen kaum wägbaren, halbfesten dunklen Rückstand, welcher in Natronlauge wie in Säuren teilweise löslich war. Er zeigte die folgenden Reaktionen:

1. Beim Versetzen der salzsauren Lösung mit überschüssiger Soda trat Violettfärbung ein.

2. Gelöst in Natronlauge und versetzt mit einer Spur α-Naphtol trat beim Schütteln eine Blaufärbung ein.

Diese Reaktionen machen es wahrscheinlich, dass p-Amidophenol zugegen war; eine weitere Untersuchung konnte wegen Substanzmangels nicht durchgeführt werden.

Resultat: Bei der Einwirkung von concentrirtem Ammoniakwasser auf n-Methoxyphenylurethan bilden sich neben Aethylurethan grosse Mengen von Azobenzol und kleinere von p-Amidodiphenylamin und p-Amidophenol (?).

β-Phenylhydroxylamin und Diazomethan.

Eine Lösung von 2 g Diazomethan [1]) in 300 ccm Aether wurde mit einer ätherischen Lösung von 2,5 g

[1]) Darstellung von *Pechmann*. Ber. der Deutschen chemischen Gesellschaft **27**, 1888; **28**, 855.

Phenylhydroxylamin in 10 ccm absolutem Aether vermischt. Irgendwelche auffällige Erscheinung trat hierbei nicht ein. Das Unterbleiben der von *Hindermann* beobachteten Stickstoffentwicklung muss auf die grosse Verdünnung der Diazomethanlösung zurückgeführt werden; es ist daher anzuraten, bei diesen Versuchen concentrirtere Lösungen anzuwenden.

Von Tag zu Tag wurden dem Reaktionsgemisch Proben entnommen, welche zeigten, dass in steigender Menge ein höher wie das Phenylhydroxylamin schmelzender Körper gebildet wurde. Diesen Körper erhält man leicht in reinem Zustande, wenn man die ätherische Lösung verdunstet und den Rückstand mit sehr wenig Alkohol anreibt; unverändertes Hydroxylamin geht in Lösung und kann durch Absaugen entfernt werden.

Nach acht Tagen zeigte es sich, dass sich die Umsetzung zum grössten Teil vollzogen hatte. Die Lösung wurde nunmehr filtrirt, um eine geringe Menge weisser, voluminöser Flocken, die sich in derselben ausgeschieden hatten, zu entfernen, und der Aether hierauf im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Der Rückstand wurde, wie oben angegeben, mit Alkohol angerieben und die ungelöste Substanz abgesaugt. Dieselbe wurde im Mörser nochmals mit Alkohol verrieben und nach dem Absaugen auf Thon getrocknet. Zur Analyse wurde die Verbindung in wenig kaltem Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt.

Die gereinigte Verbindung bildet weisse, glänzende Nadeln, welche in ein auf 100° vorgeheiztes Bad getaucht bei 106° constant schmelzen und sich wenige Grade höher unter lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Die Verbindung ist leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol,

Aether und Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in Alkohol und nur wenig in Ligroin und Petroläther.

Analyse:

0,1272 g Substanz: 0,3175 g CO_2, 0,0704 g H_2O.
$C_{13}H_{14}N_2O_2$. Ber.: 67,82 C, 6,09 H.
Gef.: 68,08 C, 6,19 H.

Die Analyse und die Eigenschaften stimmen also vollständig mit denen überein, welche *Blaskopf*[1]) für das aus Hydroxylamin und Formaldehyd dargestellte Methylendiphenylhydroxylamin angegeben hat. Um aber die Identität der beiden Körper ausser Frage zu stellen, wurde zunächst versucht, einige charakteristische Reaktionen für das Methylendiphenylhydroxylamin aufzufinden. Die folgenden können als äusserst charakteristisch angesehen werden:

1. Löst man eine Probe in Alkohol, verdünnt mit wenig Wasser und setzt einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu, so tritt zunächst eine violettrote Färbung auf, welche, falls die Lösung concentrirt genug ist, beim Schütteln wieder verschwindet, indem das zunächst gebildete Ferrisalz wieder reducirt wird. Erst bei weiterem Zusatz von Eisenchlorid bleibt eine prächtig violettrote Färbung bestehen, die beim Verdünnen mit Wasser in Violett übergeht.

3. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Tropfen alkoholischer Kupferacetatlösung, so tritt eine tief dunkelgrüne Färbung auf, die zunächst wieder verblasst, und erst auf weiteren Kupferzusatz bleibt die dunkelgrüne Färbung bestehen. Kocht man die Lösung, so geht die Farbe unter Abscheidung von Kupferoxydul

[1]) Dissertation von *Blaskopf*, Basel 1896.

in Hellgelb über, indem gleichzeitig Nitrosobenzolgeruch auftritt.

3. Erwärmt man eine Probe mit verdünnter Schwefelsäure, so färbt sich die Lösung gelb und nach kurzer Zeit tritt ein äusserst schwacher Formaldehydgeruch auf. Der Formaldehyd lässt sich aber nicht immer wahrnehmen, da die Reaktion sehr von der angewandten Substanzmenge, wie auch von der Concentration der Säure abhängig ist. Bei vorsichtigem Arbeiten lässt sich der Formaldehydgeruch aber gewöhnlich deutlich von dem des gleichzeitig auftretenden Azobenzols unterscheiden.

Proben des auf beiden Wegen dargestellten Methylendiphenylhydroxylamins wurden nebeneinander diesen Reaktionen unterworfen, wobei absolut keine Verschiedenheit beobachtet werden konnte. Auch schmolzen beide Verbindungen, wie auch ihre Mischung, in demselben Bade erhitzt, genau bei 106 °.

Da die Reaktion:

$$2\,C_6H_5NHOH + CH_2N_2 = (C_6H_5NOH)_2CH_2 + N_2 + H_2$$

von Reductionserscheinungen begleitet sein muss, so wurden die Mutterlaugen auf Anilin untersucht. Der Waschalkohol, mit dem das ursprüngliche Reaktionsprodukt angerieben worden war, wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt. Die trübe Lösung wurde durch ein Nassfilter gegossen und zur Entfernung saurer und neutraler Substanzen ausgeäthert. Hierauf wurde alkalisirt und abermals ausgeäthert. Der getrocknete Aether lieferte ein nach Anilin riechendes gelbbraunes Oel, welches zur weiteren Reinigung mit Dampf übergetrieben wurde. Ein Tropfen des Destillates gab, mit Chlorkalklösung versetzt, die typische Violettfärbung

des Anilins. Um die Gegenwart desselben ausser Frage zu setzen, wurde der Rest des Destillates ausgeäthert und der Aetherrückstand mit Essigsäureanhydrid gekocht. Es gelang, eine weisse, in Blättchen krystallisirende Verbindung zu isoliren, die den Schmelzpunkt 108° besass. Die Substanzmenge war aber zu klein, um eine weitere Reinigung zu gestatten, Anilin war aber zweifellos nachgewiesen.

Resultat: Beim Stehenlassen von Phenylhydroxylamin mit einer ätherischen Diazomethanlösung entsteht zur Hauptsache Methylendiphenylhydroxylamin. In untergeordnetem Massstabe tritt Anilin auf.

p-Tolylhydroxylamin und Diazomethan.

Zu 2,9 g Diazomethan, gelöst in 220 ccm Aether, wurden 5 g festes p-Tolylhydroxylamin hinzugesetzt. Sofort nach dem Eintragen des Hydroxylamins trat Stickstoffentwicklung ein.

Der Reaktionsverlauf war im übrigen genau wie beim Phenylhydroxylamin. Das Ende der Reaktion wurde wiederum durch Entnahme von Proben festgestellt, wobei eine bei 103° schmelzende Verbindung erhalten wurde. Reaktionsdauer 6 Tage. Die Lösung war wiederum von voluminösen weissen Flocken erfüllt. Der beim Eindunsten des filtrirten Aethers erhaltene Rückstand wurde diesmal etwas anders behandelt, um besser auf etwa vorhandenes p-Toluidin prüfen zu können. Derselbe wurde nämlich mit kaltem Petroläther behandelt, dann auf ein Saugfilter gebracht und ordentlich mit Petroläther nachgewaschen. Die petrolätherische Lösung [A] wurde dann für sich weiter untersucht. Die hellgelbe Substanz wurde zunächst auf Thon von anhaftendem Petroläther befreit,

dann in einem Mörser gepulvert und mit wenig Alkohol verrieben. Das beim Absaugen schneeweise Pulver wurde auf Thon gebracht und die alkoholische Mutterlauge [B] eingedunstet. Die Menge der erhaltenen Substanz betrug 1,7 g. Aus Chloroform und Petroläther umkrystallisirt erhält man den Körper in weissen glänzenden Nadeln, welche bei 103° schmelzen. In allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther und Ligroin, ist der Körper leicht löslich. Von Alkohol wird derselbe, wenn rein, farblos aufgenommen, doch nimmt die Lösung nach wenigen Augenblicken eine gelbe Farbe an.

Analyse:

0,0909 g Substanz: 0,2305 g CO_2, 0,0575 g H_2O.

$C_{15}H_{18}N_2O_2$. Ber.: 69,76 C, 6,98 H.

Gef.: 69,77 C, 7,08 H.

Verglichen mit dem aus p-Tolylhydroxylamin und Formaldehyd [1]) dargestellten Methylenditolylhydroxylamin zeigte sich eine vollkommene Uebereinstimmung aller Eigenschaften. Beide Körper lieferten auch die beim Methylendiphenylhydroxylamin aufgeführten Reaktionen:

1. In alkoholischer Lösung mit einem Tropfen Eisenchlorid versetzt, entsteht eine braunviolette Färbung, die wieder verblasst, um erst auf Zusatz von mehr Eisenchlorid bestehen zu bleiben. Nunmehriger Wasserzusatz führt die Farbe in reines Violett über. Viel Wasser erzeugt Trübung.

2. Wenig Kupferacetat zur alkoholischen Lösung gesetzt, erzeugt eine schnell heller werdende grüne Färbung, während viel Acetat eine beständige tief dunkelgrüne Lösung hervorruft.

[1]) Dissertation von *Theophil l'Orsa*, Zürich 1896.

3. Mit stark verdünnter Schwefelsäure lässt sich auch hier Formaldehyd abspalten.

Die petrolätherische Lösung A lieferte ein Oel, welches mit Salzsäure behandelt wurde. Hierbei schieden sich 1,5 g einer festen gelben Substanz aus, welche abgesaugt wurde. Aus wenig Petroläther umkrystallisirt, wurden gelbe Nadeln erhalten, welche bei 69—70° schmolzen und mit Azoxytoluol identisch waren. Die salzsaure Lösung hingegen wurde alkalisirt und ausgeäthert. Der Aether lieferte 0,4 g eines festwerdenden Oeles, welches, auf Thon gebracht und mit wenig Petroläther gewaschen, weisse Blättchen lieferte. Dieselben wurden aus wenig Petroläther umkrystallisirt. Schmelzpunkt 43,5°. In Säuren ist die Verbindung leicht löslich. Die diazotirte salzsaure Lösung kuppelt mit α-Naphtol; überhaupt stimmen alle Eigenschaften mit denen des p-Toluidins überein.

Der Rückstand der alkoholischen Mutterlaugen B erstarrte ebenfalls zu einer gelben krystallinischen Masse, die neben geringer Menge von Methylen-ditolylhydroxylamin hauptsächlich Azoxytoluol enthielt. Gewicht des Azoxytoluols 0,7 g.

Resultat: p-Tolylhydroxylamin und Diazomethan liefern Methylen-di-p-tolylhydroxylamin neben Toluidin.

Diazomethan und m-Tolylhydroxylamin.

In eine Auflösung von 1,46 g Diazomethan in 180 ccm Aether wurden 2,1 g m-Tolylhydroxylamin eingetragen, wobei nur eine äusserst schwache Gasentwicklung eintrat. Nach zehntägigem Stehen wurden die weissen Flocken, die sich wie gewöhnlich abgeschieden hatten,

abfiltrirt und die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet.

Der hinterbleibende, mit Oel durchsetzte Rückstand wurde mit wenig Alkohol angerieben, die sich ausscheidenden kleinen, weissen Nadeln abgesaugt und mit wenig Alkohol gewaschen, bis sie vollkommen weiss geworden waren. Auf Thon getrocknet, zeigten sie den constanten Schmelzpunkt 117,5—118°. In Alkohol ist die Verbindung ziemlich schwer löslich. Die in der Kälte bereitete Lösung ist farblos, färbt sich aber durch geringes Erwärmen schnell gelb. In den übrigen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Ligroin und Petroläther, ist die Verbindung leicht löslich.

Analyse:

0,2262 g Substanz: 23,2 ccm N (16,5°, 711 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O_2$. Ber.: 10,85 N.

Gef.: 11,16 N.

Da die entsprechende, aus Formaldehyd und m-Tolylhydroxylamin zu erhaltende, Verbindung noch nicht beschrieben worden war, so wurde dieselbe für Vergleichszwecke auf diesem Wege dargestellt.

Zur Darstellung wurde 1 g m-Tolylhydroxylamin in wenig Alkohol gelöst und unter äusserer Kühlung so viel 40prozentige Formaldehydlösung zugesetzt, dass der Geruch nach letzterem schwach vorwaltete. Nach kurzem Stehen wurde zerstossenes Eis eingetragen und mit Wasser auf 220 ccm aufgefüllt. Zunächst trübte sich die Lösung milchig, aber nach circa 15 Minuten hatte sich die Verbindung in weissen leichten Flocken abgeschieden, während die Lösung selbst klar geworden war. Nunmehr wurde abgesaugt und auf Thon scharf getrocknet. Dann wurde in wenig Chloroform gelöst, filtrirt und mit Petrol-

äther ausgefällt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigten die weissen, kleinen Nädelchen den constanten Schmelzpunkt von 117,5 °.

Analyse:

0,0886 g Substanz: 9,05 ccm N (726 mm, 21 °).

$C_{15}H_{18}N_2O_2$. Ber.: 10,85 N.

Gef.: 11,12 N.

Ausser völliger Uebereinstimmung in Aussehen und Löslichkeitsverhältnissen zeigten die auf so verschiedenen Wegen dargestellten Verbindungen die für das Methylendiphenylhydroxylamin angegebenen charakteristischen Reaktionen. Die Uebereinstimmung der Reaktionserscheinungen ist eine so vollständige, dass eine Wiederholung derselben an dieser Stelle überflüssig ist.

p-Chlorphenylhydroxylamin und Diazomethan.

In eine Lösung von 1,34 g Diazomethan in 200 ccm Aether wurden 5 g p-Chlorphenylhydroxylamin eingetragen und die Lösung im Dunkeln aufbewahrt. Nach eintägigem Stehen war die Lösung von voluminösen, weissen Flocken vollkommen erfüllt. Eine abfiltrirte Probe der Flüssigkeit hinterliess nur unverändertes Hydroxylamin, wie der Schmelzpunkt des Rohprodukts, 86 °, bewies. Mit Eisenchlorid gab die alkoholische Lösung des Rückstandes auch keine Violettfärbung. An jedem zweiten Tage wurden Proben entnommen, welche zeigten, dass das Hydroxylamin sich allmählich unter Bildung des entsprechenden Azoxybenzols zersetzte, ohne mit dem Diazomethan zu reagiren. Behandelte man den Aether-Rückstand mit Alkohol, so hinterblieben nur feine, gelbe Nadeln, welche, aus Alkohol umkrystallisirt und in demselben Bade mit p-Dichlorazobenzol und deren Mischung

erhitzt, bei 153° schmolzen. Selbst nach achtzehntägigem Stehen konnte absolut keine Methylenverbindung nachgewiesen werden.

Resultat: Diazomethan trat mit p-Chlorphenylhydroxylamin nicht zusammen, sondern letzteres ging langsam in p-Dichlorazoxybenzol über.

Methylen-di-p-chlorphenylhydroxylamin.

3 g p-Chlorphenylhydroxylamin wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit 1,5 g 40prozentiger Formaldehydlösung versetzt. Die Lösung wurde 40 Minuten in Eiswasser stehen gelassen, nach welcher Zeit sich wenig weisse Nädelchen ausgeschieden hatten. Zur Vervollständigung der Ausscheidung wurde Wasser bis zur gerade beginnenden Trübung zugesetzt und die Lösung darauf in eine Kältemischung eingestellt. Nach kurzer Zeit war die ganze Flüssigkeit von feinen weissen Nädelchen erfüllt. Diese wurden abgesaugt und mit 45prozentigem Alkohol gewaschen. Durch nochmaliges Versetzen der Mutterlaugen mit wenig Wasser konnte noch eine kleine Menge Substanz abgeschieden werden, welche nach dem Absaugen und Waschen mit der ersten Fraktion vereinigt wurde.

Das Gewicht des erhaltenen Methylen-di-p-chlorphenylhydroxylamins betrug 2,2 g. Zur vollkommenen Reinigung wurde es in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol constant bei 103°; bei weiterem Erhitzen erstarrte die Schmelzmasse wieder, um bei 140° unter lebhafter Zersetzung zum zweitenmal zu schmelzen. In Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol ist sie leicht löslich,

schwer hingegen in Petroläther und Ligroin. Wie alle R_2NOH-Körper giebt sie in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Violett- und mit Kupferacetat eine Grünfärbung. In verdünnten Säuren ist die krystallinische Verbindung etwas schwer löslich, in fein verteiltem Zustande — wie man sie durch Wasserzusatz zur alkoholischen Lösung erhält — aber leicht löslich. Die Löslichkeit in Salzsäure kann man auch sehr gut zeigen, wenn man verdünnte Salzsäure zur alkoholischen Lösung hinzusetzt; es tritt keine Trübung ein, während Wasser sofort eine Fällung hervorruft. Zusatz von Natriumbicarbonat scheidet die Verbindung aus den Säurelösungen wieder aus. Setzt man zur schwefelsauren Lösung Eisenchlorid, so tritt sofort p-Chlornitrosobenzolgeruch und Abscheidung des Nitrosokörpers in weissen Flocken auf. Durch Alkali wird die Substanz sofort zersetzt. Löst man in Alkohol und setzt tropfenweise Natronlauge zu, so fällt sofort p-Chlorazoxybenzol in weissen Flocken aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man Letzteres in fast farblosen, feinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 155 °, identisch mit Typ und Mischung.

Analyse:

0,2529 g Substanz: 0,2422 g Ag Cl.

$C_{13}H_{12}N_2O_2Cl_2$. Ber.: 23,72 Cl.

Gef.: 23,62 Cl.

Versetzt man die bei der Darstellung des Methylen-di-chlorphenylhydroxylamins erhaltenen Mutterlaugen mit überschüssigem Formaldehyd und lässt über Nacht stehen, so scheiden sich klebrige, gelbe Flocken aus. Von diesen wurde vorsichtig abgegossen und die Flocken dann mit Alkohol angerieben. Es hinterblieben gelbe Blättchen,

welche aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Gewicht der Substanz betrug 0,3 g. Aus Benzol umkrystallisirt, stellt dieselbe stark glänzende, goldgelbe Blättchen dar, welche bei 239—240° schmelzen. In Petroläther und Ligroin ist sie schwer löslich, wenig in Alkohol und ziemlich leicht in heissem Benzol.

Nach *v. Pechmann* [1]) wäre der Körper ein Glyoxim-N-p-chlorphenyläther und müsste als solcher beim Erwärmen mit verdünnter Säure Glyoxal abspalten. In der That erhält man beim Erwärmen mit 50 prozentiger Essigsäure und Phenylhydrazin Glyoxalosazon vom Schmelzpunkt 179°, welches identisch ist mit dem aus Glyoxim-N-phenyläther erhaltenen Glyoxalosazon.

p-Xylylhydroxylamin und Diazomethan.

2,2 g p-Xylylhydroxylamin wurden in eine Lösung von 1 g Diazomethan in 300 ccm Aether eingetragen. Schon nach drei Stunden hatten sich weisse Flocken ausgeschieden. Nach 7 Tagen wurde die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Der krystallinische Rückstand wurde mit wenig Alkohol angerieben, die ungelöst bleibende, fast weisse Verbindung abgesaugt und mit Alkohol nachgewaschen. Das Gewicht des so gereinigten Produktes betrug 1,4 g, der Schmelzpunkt lag bei 114°. Das Verhalten der Substanz gegen Lösungsmittel wie auch die mikroskopische Untersuchung deuteten darauf hin, dass dieselbe nicht einheitlich war. In der That liess sich unter Anwendung geeigneter Lösungsmittel die Isolirung zweier Körper durchführen. Man verfährt am besten so, dass man die fein zerriebene Sub-

[1]) Berl. Ber. **30**, 2871.

stanz mit Petroläther auskocht und das Unlösliche [Substanz A] absaugt. Beim Eindunsten des Petroläthers erhält man dann fast farblose Nadeln [Substanz B]. Zu keiner Zeit der Einwirkung des Diazomethans auf das Hydroxylamin konnte die Gegenwart eines Körpers nachgewiesen werden, der in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Violettfärbung lieferte.

Substanz A.

Das Rohprodukt wog 0,58 g. Zur Reinigung wurde in Chloroform gelöst und mit Petroläther versetzt. Beim Stehen krystallisirte die Verbindung in schneeweisen, feinen Nädelchen, welche den Schmelzpunkt 124,5° zeigten. In Alkohol ist sie ziemlich schwer löslich, schwer in Ligroin, etwas leichter in Aceton und leicht in Benzol und Chloroform.

Analyse:

I. 0,1628 g Substanz: 0,4258 g CO_2, 0,1168 g H_2O.
II. 0,1190 g » 0,3129 g CO_2, 0,0858 g H_2O.
III. 0,1089 g » 0,2854 g CO_2, 0,0756 g H_2O.

$C_{17}H_{22}N_2O_2$. Ber.: 71,33 C, 7,69 H.
Gef.: I. 71,34 C, 8,03 H.
II. 71,71 C, 8,03 H.
III. 71,47 C, 7,71 H.

Obgleich somit sämtliche Analysen Zahlen lieferten, welche auf Methylen-di-p-xylylhydroxylamin stimmen, so kann dem Körper kaum dieselbe Constitution beigelegt werden wie dem Methylendiphenylhydroxylamin und seinen Homologen (vergleiche mit den vorangehenden Kapiteln), denn er zeigt nicht die typischen Reaktionen dieser Körper:

1. Giebt er in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Färbung;

2. giebt er mit alkoholischem Kupferacetat keine Färbung.

Anderseits ist er aber wie diese Körper:

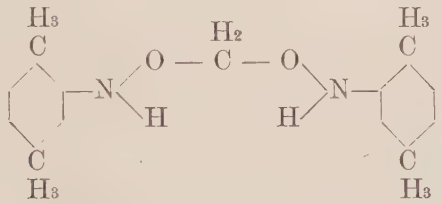
a) löslich in Säuren;

b) kann aus ihm durch Schwefelsäure Formaldehyd abgespalten werden;

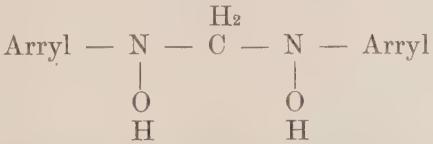
c) wird er durch Natronlauge zersetzt;

d) ist er darstellbar aus p-Xylylhydroxylamin und Formaldehyd, wobei ebenfalls kein mit Eisenchlorid sich färbender Körper auftritt.

Wie man sieht, liegt der Hauptunterschied in dem Fehlen der Farbreaktionen; man ist daher genötigt anzunehmen, dass in diesem Fall das Diazomethan nicht in die Imid-, sondern in die Hydroxylgruppe eingegriffen hat; somit ist die Constitutionsformel des Körpers wahrscheinlich die folgende:



Ein derartiger Körper würde wohl — mit Ausnahme der Farbreaktionen — alle Eigenschaften der



Substanzen zeigen. Ein strikter Constitutionsbeweis hat sich aber bisher nicht erbringen lassen.

Substanz B.

Gewicht 0,65 g. Der Körper ist in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Methylalkohol, leicht löslich. Aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt, wurde er in schwach gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 111—115° erhalten. Verglichen mit Azoxy-p-xylol zeigten beide Substanzen, sowie ihre Mischung, in einem Bade erhitzt den gleichen Schmelzpunkt von 111°. Da sich die beiden Körper in ihren übrigen Eigenschaften vollständig glichen, so war eine weitere Identification nicht erforderlich.

Resultat: p-Xylylhydroxylamin und Diazomethan liefern neben Azoxy-p-xylol einen Körper von unbekannter Constitution, der die Zusammensetzung eines Methylen-di-p-xylylhydroxylamins besitzt.

Ueber die beim Arbeiten mit Diazomethan auftretenden Flocken.

In den vorhergehenden Versuchen über die Einwirkung von Diazomethan auf Hydroxylamine ist stets angeführt worden, dass sich in der Reaktionsflüssigkeit weisse, voluminöse Flocken ausschieden. Die Menge dieser Flocken war stets eine sehr geringe und betrug bei Anwendung von 1 g Diazomethan höchstens 0,1 g. Um nun zu prüfen, ob diese Flocken ein Zersetzungsprodukt des Diazomethans seien, wurden die bei der Einwirkung von Diazomethan auf die verschiedenen Hydroxylamine entstehenden Flocken mit einander verglichen. Zu diesem Zweck wurden dieselben in heissem Cumol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und heiss filtrirt. Nach Zusatz von der sechsfachen Menge Petroläther wurde

die Substanz wieder fast vollständig in weissen Flocken abgeschieden, welche auf Thon zu einem weissen, kreideähnlichen Pulver zusammentrockneten. Beim Vergleich der aus den verschiedenen Hydroxylaminlösungen erhaltenen Flocken zeigten alle denselben Schmelzpunkt von 128°. (Die Substanz muss erst im Vacuumexsiccator längere Zeit liegen, sonst ist der Schmelzpunkt niedriger.)

Analyse:

0,1235 g Substanz: 0,3872 g CO_2, 0,1628 g H_2O.

C_nH_{2n}. Ber.: 85,71 C, 14,28 H.

Gef.: 85,52 C, 14,64 H.

Die Flocken sind somit ein Zersetzungsprodukt des Diazomethans und sind, der Analyse gemäss, als ein Polymethylen zu bezeichnen. Uebrigens lässt sich auch leicht zeigen, dass derselbe Körper entsteht, wenn man eine Diazomethanlösung mit gepulvertem Thonteller stehen lässt. Nach einiger Zeit ist das Diazomethan verschwunden und weisse Flocken schwimmen in der Lösung herum.

Nach Abschluss dieser Untersuchung ist in einer Mitteilung von *H. v. Pechmann* [1]) das Auftreten von Flocken beim Stehen ätherischer Diazomethanlösungen beschrieben worden. Dieselben konnten wegen Substanzmangels nicht näher untersucht werden, doch scheint dieselbe Verbindung wie die oben beschriebene vorgelegen zu haben.

[1]) Berl. Ber. **31**, 2643.

Register.

I. Ueber die Oxydation aromatischer Basen.

Seite

Theoretischer Teil 9

Experimenteller Teil.

Dimethylanilin und Wasserstoffsuperoxyd 39
Dimethylphenyloxyammoniumpikrat 42
Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat 44
Dimethylanilinoxyd 47
Vergleich von Dimethylanilin und Dimethylanilinoxyd . . . 51
Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat und Benzaldehyd . 52
Reduction von Dimethylanilinoxyd zu Dimethylanilin . . . 53
Dimethylphenyloxyammoniumchloroplatinat 55
Dimethylphenyloxyammoniumchloraurat 56
Saures Dimethylphenyloxyammoniumferrocyanid 57
Dimethylanilinoxyd und salpetrige Säure 58
Dimethylanilinoxyd und schweflige Säure 65
Dimethylanilinoxyd und Jodmethyl 73
Dimethylanilinoxyd-Sesquijodid 78
Dimethylanilinoxyd und Formaldehyd. 2 Versuche 80

Anhang.

Theoretischer Teil 83

Experimenteller Teil.

Ortho-Nitrodimethylanilin aus Ortho-Nitranilin 87
Notiz zur Darstellung von o-Nitrodimethylanilin 88
o-Nitrodimethylanilinchlorhydrat 89
Dimethyl-o-phenylendiamin 90
Benzoyl-o-amidodimethylanilin 91
Dimethyl-o-phenylendiamin und salpetrige Säure 92

Seite

II. Ueber die Oxydation von Anilin.

Theoretischer Teil 99
Experimenteller Teil.
Anilin und unterchlorige Säure 114
Versuche 1 und 2. 1 Molekül Anilin zu 6 Molekülen HOCl 114, 119
Versuch 3. 1 Molekül Anilin auf 2 Moleküle HOCl . . . 124
Versuch 4. Isolirung von p-Amidodiphenylamin 129
Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine schwefelsaure Lösung von Anilin in Gegenwart von Formaldehyd . . 132
Aufarbeitung der ausgeätherten Mutterlauge 136
Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine schwefelsaure Lösung von Para-Toluidin in Gegenwart von Formaldehyd 142
Oxydation von Anilin zu Phenylhydroxylamin 143
Oxydation von p-Toluidin zu p-Tolylhydroxylamin . . . 145
Oxydation von o-Toluidin zu o-Tolylhydroxylamin 146
Notizen zur Darstellung der *Caro*schen Flüssigkeit 146

III. Ueber β-Phenylhydroxylamin.

Theoretischer Teil 151
Experimenteller Teil.
β-Phenylhydroxylamin und Jodmethyl. 2 Versuche. . 163, 166
Natriumphenylhydroxylamin 167
Natriumphenylhydroxylamin und Jodmethyl 169
N-Oxy-phenylurethan 170
Natrium-n-Oxy-phenylurethan 173
Reduction des N-Oxy-phenylurethans 173
N-Methoxyphenylurethan und Ammoniak 177
β-Phenylhydroxylamin und Diazomethan 180
p-Tolylhydroxylamin und Diazomethan 184
m-Tolylhydroxylamin und Diazomethan 186
p-Chlorphenylhydroxylamin und Diazomethan 188
Methylen-di-p-Chlorphenylhydroxylamin 189
p-Xylylhydroxylamin und Diazomethan 191
Ueber die beim Arbeiten mit Diazomethan auftretenden Flocken 194